N° d'ordre : 363

# THÈSE

PRÉSENTÉE

## A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

pour l'obtention du titre de

## DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Claude BIRAN-PARIS**

Licenciée ès-Sciences physiques
Maître-Assistant à l'Université de Bordeaux I

# Méthode nouvelle de création de la liaison silicium-carbone à partir de divers composés fonctionnels

*Soutenue le 9 juin 1972, devant la Commission d'examen :*

| | |
|---|---|
| MM. R. CALAS, Professeur, Doyen honoraire ..... | *Président* |
| H. NORMANT, Professeur, membre de l'Institut .. | *Examinateurs* |
| R. CORRIU, Professeur ..... | |
| E. FRAINNET, Professeur ..... | |
| A. MARCHAND, Professeur ..... | |

— 1972 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547317_0022

N° d'ordre : 363

# THÈSE

PRÉSENTÉE

## A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

pour l'obtention du titre de

## DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Claude BIRAN-PARIS**

Licenciée ès-Sciences physiques
Maître-Assistant à l'Université de Bordeaux I

# Méthode nouvelle de création de la liaison silicium-carbone à partir de divers composés fonctionnels

*Soutenue le 9 juin 1972, devant la Commission d'examen :*

| | |
|---|---|
| MM. R. CALAS, Professeur, Doyen honoraire ..... | *Président* |
| H. NORMANT, Professeur, membre de l'Institut .. | *Examinateurs* |
| R. CORRIU, Professeur ..... | |
| E. FRAINNET, Professeur ..... | |
| A. MARCHAND, Professeur ..... | |

— 1972 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MON MAITRE

Monsieur le Doyen CALAS

A Monsieur N. DUFFAUT

Ingènieur de Recherches

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Bordeaux I.

Qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur le Doyen R. CALAS le témoignage de ma profonde gratitude pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé et pour les nombreux conseils et encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Monsieur le Professeur H. NORMANT, Membre de l'Institut, me fait le très grand honneur de venir juger ce travail. Qu'il veuille croire à ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur R. CORRIU a bien voulu accepter de faire partie de mon jury; je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Que Messieurs A. MARCHAND et E. FRAINNET, Professeurs, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de participer à ce jury.

Monsieur N. DUFFAUT, Ingénieur de Recherches, a toujours manifesté le plus vif intérêt pour ce travail. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour les conseils efficaces qu'il m'a dispensés avec une gentillesse égale à l'enthousiasme communicatif qu'on lui connait.

J'associe dans mes remerciements Monsieur J. DUNOGUES dont les qualités humaines et scientifiques m'ont été particulièrement précieuses.

Je remercie également, pour son efficacité et sa gentillesse, Madame J. GERVAL, qui a collaboré directement à ce travail, ainsi que Monsieur J. AMIELL,sans qui la partie RPE de ce travail n'aurait pu être menée à bien.

Enfin, je ne saurais oublier tous mes camarades et le personnel du Laboratoire de Chimie Organique, en particulier Messieurs LESSARD et JAOUEN, qui m'ont toujours manifesté une profonde amitié.

S O M M A I R E


| | Pages |
|---|---|
| I N T R O D U C T I O N | 1 |
| P R E M I E R E P A R T I E - R E S U L T A T S | 7 |
| (A) - SILYLATION DES CETONES ET ALDEHYDES AROMATIQUES | 9 |
| - CHAPITRE 1 - SILYLATION DES CETONES ENCOMBREES | 11 |
| I - Benzopinacolone | 11 |
| II- Pivalophénone | 12 |
| A - Orientation de la réaction | 12 |
| B - Obtention d'un alcoxysilane ou d'une cétone parasilylsubstitués : 5 ou 6 | 13 |
| - CHAPITRE - II-CAS DE LA BENZOPHENONE | 15 |
| I - Réaction de type I : duplication réductrice | 17 |
| A - Synthèse de dérivés O-siliciés des pinacols | 17 |
| B - Propriétés des composés obtenus | 18 |
| II - Réactions de type II: O- et C-silylation | 21 |
| A - Réaction dans le HMPT ou la TMU; synthèse et propriétés d'alcoxysilanes O-silicié et O- et C-silicié | 21 |
| B - Réaction dans le THF: para C-silylation | 23 |
| III - Réactions de type III : réduction totale du carbonyle avec C-silylation | 24 |
| - CHAPITRE III - SILYLATION DE L'ACETOPHENONE ET DU BENZALDEHYDE | 27 |
| I - Réactions de duplication réductrice | 27 |
| A - Synthèse des dérivés O-siliciés des pinacols | 27 |
| B - Propriétés des composés obtenus | 27 |
| II - Réaction de O- et C-silylation | 28 |
| A - Synthèse d'alcoxysilanes C-siliciés | 28 |
| B - Propriétés | 28 |
| III - Réduction totale du carbonyle | 30 |
| (B) - SILYLATION REDUCTRICE DE DERIVES ALLYLIQUES OU BENZYLIQUES FONCTIONNELS | 33 |
| - CHAPITRE I - SILYLATION REDUCTRICE DES ALCOXYSILANES ET ALCOOLS | 35 |

I - Nouvelle synthèse d'alcoxysilanes 35

II - Silylation réductrice 36

- CHAPITRE II - SILYLATION REDUCTRICE D'AUTRES COMPOSES BENZYLIQUES OU ALLYLIQUES 39

I - En série benzylique 39

II - En série allylique 39

Ⓒ - SILYLATION DES IMINES ET DES NITRILES 41

- CHAPITRE I - SILYLATION DES IMINES 43

I - Avec la N-Phénylphénylaldimine 43

II - Avec la N-Phénylphénylméthylcétimine 43

- CHAPITRE II - SILYLATION DES NITRILES AROMATIQUES 45

I - Addition de quatre groupes $SiMe_3$ 45
A - Synthèse d'énamines 45
1 - A partir du benzonitrile 45
2 - A partir du naphtonitrile-1 46
3 - A partir du naphtonitrile-2 46
B - Traitement des énamines par l'éther chlorhydrique. Obtention d'amines 47

II - Addition de six groupes $SiMe_3$ 47
A - Synthèse d'énamines 47
B - Evolution des énamines en milieu acide 48
1 - Transposition de groupes $SiMe_3$ 49
2 - Obtention d'aldéhyde 49
C - Obtention d'une amine comportant 8 groupes $SiMe_3$ 50

DEUXIEME PARTIE - INTERPRETATION DES RESULTATS 53

- INTRODUCTION 55

- CHAPITRE I - ACTION DES METAUX OU DES ORGANOMAGNESIENS SUR DES COMPOSES AROMATIQUES DANS LE HMPT 59

I - Action des métaux alcalins et du magnésium 59
II - Action des organomagnésiens 60
III - Conclusion 60

- CHAPITRE II - SILYLATION DES CETONES ET ALDEHYDES AROMATIQUES 63

I - Formation et évolution de l'ion-radical 64

A - Formation et évolution d'un radical O-silicié 64
B - Formation et évolution d'un dianion 67

I- Orientation de la réaction 68
A - Rôle du HMPT et de la TMU dans la C-silylation 70
B - Parasilylation dans la TMU ou le THF 71
C - Influence de la température 71

- CHAPITRE III - SILYLATION DES IMINES ET DES NITRILES 73

I - Silylation des imines 73
II - Silylation des nitriles 75
A - Addition de quatre groupes $SiMe_3$ 75
B - Addition de six groupes $SiMe_3$ 78
C - Addition de huit groupes $SiMe_3$ 80

- CHAPITRE IV - SILYLATION REDUCTRICE DE DIFFERENTES FONCTIONS ALLYLIQUES OU BENZYLIQUES 83

I - Formation et scission du dianion 84
II - Facteurs favorisant la scission 85
A - Rôle des groupes $SiMe_3$ en $\alpha$ de la fonction 86
B - Rôle du catalyseur 86

- CHAPITRE V - PROPRIETES DES PRODUITS PREPARES 89

I - Scission C-C des pinacolates O-siliciés 89
A - Scission en l'absence d'antagonistes 89
B - Scission en présence d'antagonistes 91

II - Scission acide des énamines 93
A - Obtention d'aldéhyde 93
B - Obtention d'amine 94
C - Transposition de groupes $SiMe_3$ 95

III - Formation du dérivé gem-disilicié 96

TROISIEME PARTIE - PARTIE EXPERIMENTALE 99

GENERALITES ET PREPARATION DES MATIERES PREMIERES 101

- GENERALITES 101
- PREPARATION DES PRODUITS DE DEPART 104

A - Préparation des cétones 104
B - Préparation des imines 106
C - Préparation du triméthylchlorogermane 106
D - Préparation des alcoxysilanes 106

Ⓐ - SILYLATION DES CETONES ET ALDEHYDES 109

- CHAPITRE I- SILYLATION DES CETONES ENCOMBREES 111

I - O-silylation de la benzopinacolone 111
A - Synthèse de 1 111
B - Recoupement de structure 111

II - O et C-silylation de la pivalophénone 112
A - O-silylation; synthèse de 2 112
B - O- et C-silylation 113
1 - Synthèse de 3 113
2 - Synthèse de 5 113
3 - Synthèse de 6 113
4 - Mise en évidence de l'intermédiaire 4 114
5 - Identification des alcoxysilanes 116

- CHAPITRE II - SILYLATION DE LA BENZOPHENONE 119

I - Duplication réductrice 119
A - Synthèse des pinacolates O-siliciés 119
B - Propriétés des pinacolates O-siliciés 122
1 - Hydrolyse 122
2 - Etude en RPE 124
3 - Scission de 7 par le diphénylméthane 127
4 - Scission de 7 par le magnésium 127

II - Réactions de O-silylation et de O- et C-silylation 129
A - Réactions dans le HMPT
1 - Réaction de O-silylation: synthèse de 8 129
2 - Réaction de O- et C-silylation: synthèse et propriétés de 9 ( obtention de 11 et 23) 130
3 - Réduction totale du carbonyle (obtention de 12) 135
B - Réactions dans le THF (obtention de 13) 136

- CHAPITRE III - SILYLATION DU BENZALDEHYDE ET DE L'ACETOPHENONE 139

I - Duplication réductrice 139
A - Préparation de 25 et 26 139
B - Réduction de 25 (obtention de 55) 139

II - Réaction de O- et C-silylation 141
A - Synthèse de 27 et 29 141
B - Propriétés : obtention de 28, 30, et 33 142

(B) - SILYLATION REDUCTRICE DE DERIVES ALLYLIQUES OU BENZYLIQUES 147

- CHAPITRE I - SILYLATION REDUCTRICE DES ALCOXYSILANES ET ALCOOLS 149

I - Silylation réductrice de l'alcool benzylique 149

II - Silylation réductrice des autres alcools 150
- A - Réduction du diphénylméthanol 150
1 - Obtention du (diphénylméthyl)triméthyl-silane 11 150
2 - Obtention du (diphénylméthyl)triméthyl-germane 151
B - Silylation réductrice du triphénylméthanol 151
C - Silylation réductrice de l'alcool allylique 151

- CHAPITRE II - SILYLATION REDUCTRICE D'AUTRES COMPOSES BENZYLIQUES OU ALLYLIQUES 153

(C) - SILYLATION DES IMINES ET DES NITRILES 155

- CHAPITRE I - SILYLATION DES IMINES 157

I - Silylation de la N-Phénylphénylaldimine
Obtention de 34 157

II - Silylation de la N-phénylphénylméthylcétimine
obtention de 35 159

- CHAPITRE II - SILYLATION DES NITRILES 161

I - Silylation du benzonitrile 161
- A - Préparation directe de 40 161
B - Préparation de 37 163

II - Silylation du naphtonitrile-1 165
A - Préparation de 38 et 43 168
B - Passage de 38 à 43 168
III - Silylation du naphtonitrile-2 168
A - Préparation et caractérisation de 39 et 45 168
B - Passage de 39 à 45. Obtention de 44 171
C - Préparation de 49 172

IV - Traitement des énamines par l'éther chlorhydrique 174
A - Cas de 37. Obtention de 40 174
B - Cas de 38. Obtention de 41 174
C - Cas de 39. Obtention de 42 175
D - Cas de 45. Obtention de 46 176

V - Hydrolyse de 43. Obtention de 47 178

VI - Hydrolyse de 49. Obtention de 50 180

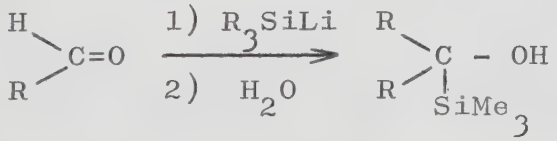
C O N C L U S I O N 181

B I B L I O G R A P H I E 187

# INTRODUCTION

L'un des problèmes importants de la chimie organique du silicium est celui de la création de la liaison silicium-carbone dont on connaît les synthèses classiques (1): synthèse directe d'alkyl- et d'arylchlorosilanes, addition d'hydrogénosilanes aux doubles et triples liaisons, condensation soit d'organométalliques carbonés avec les halogéno- ou les alcoxysilanes, soit d'organométalliques siliciés avec des dérivés halogénés ou des groupes fonctionnels. Plus récemment de nouvelles méthodes ont été mises au point : action des hydrogénosilanes ou des disilanes sur les acétyléniques vrais (2), réduction des carbonyles et silylation des dérivés halogénés par le système trichlorosilane-amine tertiaire (3), addition de groupes organosiliciés à des carbures aromatiques non saturés conjugués à partir d'organochlorosilanes, en présence de lithium (4)(5) ou de magnésium (6).

Pour obtenir directement la C-silylation d'une fonction, les organométalliques siliciés semblent les agents de synthèse les plus indiqués. Ainsi un aldéhyde ou une cétone aliphatique réagissent sur un organosilyllithium pour donner, après hydrolyse, l'alcool $\alpha$-silicié *:




---

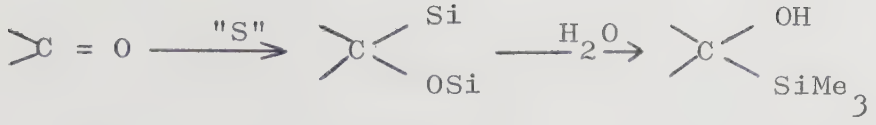
* La littérature utilisant le terme de "$\alpha$-silicié" pour désigner les composés comportant un groupe $SiMe_3$ fixé sur le carbone fonctionnel, nous adopterons également cette nomenclature bien qu'elle soit incorrecte.

Cependant parmi eux, seuls les dérivés alcalins permettent une telle réaction. Dans les mêmes conditions, les organosilylmercure ne conduisent pas à l'alcool mais au pinacolate O-silicié correspondant (7). De plus, même avec les alcalins, les possibilités de synthèse sont limitées : en effet, pratiquement, seuls les dérivés lithiés, sodiques ou potassiques siliciés, dont au moins l'un des substituants du silicium est aromatique, ont pu être préparés; en particulier, la réactivité de ces composés vis-à-vis des groupements carbonyles du dioxyde de carbone ou des doubles liaisons a été essentiellement étudiée avec le triphénylsilyllithium, encore que l'action de ce dérivé sur une cétone aromatique ne conduise pas à l'alcool α-silicié attendu mais à l'alcoxysilane isomère (8). Notons toutefois que l'acide triéthylsilylacétique a pu être préparé par condensation du triéthylsilyllithium (obtenu indirectement par action du lithium sur le bis (triméthylsilyl)mercure) avec le dioxyde de carbone (9).

Quant aux dérivés siliciés du magnésium, ils n'ont jamais été isolés mais seulement proposés comme intermédiaires réactionnels; il n'a pas été signalé de synthèse de liaison Si-C par cette voie, (10)(11)(12)(13)(14).

Des travaux préliminaires effectués au laboratoire et portant sur la synthèse de disilanes par action du magnésium sur les chlorosilanes dans l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT), solvant dont H.NORMANT a été le premier à montrer et à exploiter les propriétés exceptionnelles, pouvaient faire penser que le système magnésium/organochlorosilane/solvant basique, soit "S", se comporterait comme un homologue silicié des réactifs de Grignard.

Sans préjuger du mécanisme exact de nos réactions, discuté au cours de notre travail, nous avons appliqué les propriétés d'un tel système à la création de la liaison silicium-carbone en réalisant la synthèse de composés fonctionnels siliciés, à partir de cétones, d'imines ou de nitriles aromatiques. Avec les cétones par exemple la réaction est la suivante :



Notre travail a débuté par l'essai de silylation des cétones. Divers essais effectués par RUHLMANN (15) avec le sodium et par nous mêmes (16) avec le magnésium avaient montré qu'une telle silylation n'était pas possible avec des cétones énolisables. De plus il est bien connu que les cétones aromatiques en présence de magnésium donnent lieu à des réactions de duplication. Aussi avons nous choisi des cétones non énolisables aromatiques particulièrement encombrées afin d'éviter ou du moins de limiter la pinacolisation: ainsi avec la phényl tertiobutylcétone (pivalophénone), nous avons réussi une C-silylation qui a lieu, suivant les conditions opératoires, sur le carbone fonctionnel ou en para du cycle. Avec la benzophénone, cétone moins encombrée, la réaction est plus complexe et conduit à divers produits correspondant à la réduction progressive du carbonyle, depuis la duplication réductrice avec O-silylation jusqu'à la réduction totale avec C-disilylation. Il faut noter que dans ce cas, la duplication s'est avérée intéressante car la décomposition thermique des dérivés O-siliciés du benzopinacol engendre des radicaux libres relativement stables dont nous avons étudié quelques propriétés. Ces résultats ont pu être étendus au benzaldéhyde et même à l'acétophénone.

Nous avons ensuite appliqué les propriétés réductrices énergiques du système "S" à la silylation réductrice de différentes fonctions benzyliques ou allyliques (alcools, éthers, amines, etc...) ce qui constitue un autre procédé nouveau de synthèse de la liaison silicium-carbone.

Avec les imines, les résultats sont voisins de ceux observés avec les cétones: nous obtenons facilement une N- et C-silylation, cette dernière ayant lieu en para du cycle dès que l'emcombrement stérique au niveau du carbone fonctionnel augmente; par contre nous n'avons jamais mis en évidence de produits de duplication.

Enfin, les nitriles (benzonitrile et naphtonitrile-1 et-2) conduisent à des énamines, intermédiaires d'addition particuliè-

rement stables, dont nous avons étudié quelques propriétés. Dans ce cas les réactions de silylation sont particulièrement complexes car elles ont lieu à la fois sur la fonction et sur le (ou les) noyaux: le benzonitrile donne une énamine pentasiliciée alors que des énamines tétra et hexasiliciées ont pu être obtenues avec le naphtonitrile-1. Dans le cas du naphtonitrile-2 nous avons isolé deux isomères hexasiliciés; la silylation ultérieure de l'un d'eux a permis de préparer une amine comportant huit groupes triméthylsilyles.

Notre travail sera divisé comme suit :

PREMIERE PARTIE : RESULTATS

- (A) - Silylation des cétones et aldéhydes.
- (B) - Silylation réductrice des dérivés allyliques et benzyliques fonctionnels.
- (C) - Silylation des imines et nitriles.

DEUXIEME PARTIE : INTERPRETATION DES RESULTATS

- CHAPITRE I : Action des métaux ou des organomagnésiens sur les composés aromatiques dans le HMPT.
- CHAPITRE II : Silylation des cétones et aldéhydes aromatiques.
- CHAPITRE III : Silylation des imines et nitriles.
- CHAPITRE IV : Silylation réductrice des composés allyliques ou benzyliques.

TROISIEME PARTIE : RESULTATS EXPERIMENTAUX

- (A) - Silylation des cétones et aldéhydes.
- (B) - Silylation réductrice des dérivés allyliques et benzyliques.
- (C) - Silylation des imines et nitriles.

N.B. Les composés préparés sont suivis d'un numéro indiqué en chiffre arabe souligné (par exemple le phényl(triphénylméthyl)-méthoxytriméthylsilane est désigné par 1). Ils sont regroupés, avec les numéros correspondants, dans la double feuille placée en annexe.

Les composés nouveaux sont marqués d'un astérisque.

Pour faciliter l'impression nous avons adopté quelques abréviations dont la liste est donnée ci-dessous:

| | |
|---|---|
| Me, | groupe méthyle |
| Et, | groupe éthyle |
| Pr, | groupe propyle |
| tBu, | groupe tertiobutyle |
| Ph, | groupe phényle |
| Ar et Ar', | groupes aromatiques autres que phényle |
| napht-1 et napht-2, | groupes naphtyles 1- ou 2-. |

Les abréviations, HMPT, TMU, THF, correspondent respectivement à l'hexaméthylphosphorotriamide, à la tétraméthylurée et au tétrahydrofuranne, solvants utilisés. Enfin le N-bromosuccinimide sera noté NBS et le diphénylpicrylhydrazyle, DPPH.

"S" représente d'une manière générale le système magnésium/triméthylchlorosilane/HMPT. Lorsque nous utiliserons un autre solvant ou un autre chlorosilane, nous le préciserons.

# PREMIERE PARTIE

# RESULTATS

A

# SILYLATION DES CETONES

# ET

# ALDEHYDES AROMATIQUES

# (A) - C H A P I T R E - I -

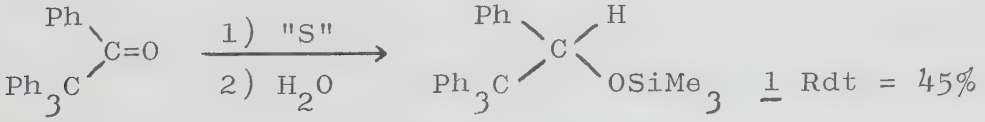
## SILYLATION DE CETONES ENCOMBREES

Cette étude a été développée dans la thèse de spécialité de J.P. PILLOT préparée dans notre laboratoire(17). Elle porte sur diverses cétones et, en particulier, sur la phényl(triphénylméthyl) cétone ou β-benzopinacolone et la phényltertiobutylcétone ou pivalophénone. Avec la première, la silylation a seulement lieu au niveau de l'oxygène et conduit à un alcoxysilane secondaire sans création de liaison silicium-carbone; avec la seconde , il est possible d'obtenir simultanément une O-silylation et une C-silylation, la C-silylation s'effectuant soit sur le carbone fonctionnel, soit en para du cycle aromatique. La nature du solvant joue un rôle déterminant dans l'orientation de ces réactions.

La réaction de C-silylation de la pivalophénone et de ses dérivés est une méthode originale permettant l'accès rapide aux α-silylalcools encombrés ou aux alcools secondaires parasilylsubstitués qui jusqu'ici n'avaient jamais été décrits.

### I- ETUDE DE LA β-BENZOPINACOLONE. PREPARATION DE 1

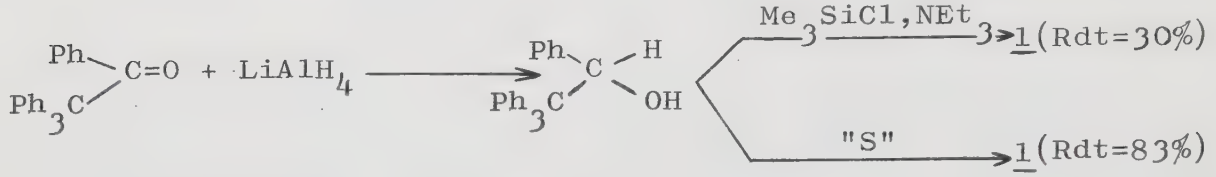
Dans le HMPT, en présence de magnésium, la β-benzopinacolone réagit sur le chlorosilane pour donner, après hydrolyse le phényl (triphénylméthyl) méthoxytriméthylsilane :




1 Rdt = 45%

Un spectre RMN du produit brut de la réaction montre que 1 existe en forte proportion, avant hydrolyse, dans le milieu réactionnel.

Nous avons recoupé la structure de 1 en le préparant par les deux méthodes schématisées ci-dessous à partir de l'alcool obtenu par réduction de la benzopinacolone:




## II- ETUDE DE LA PIVALOPHENONE

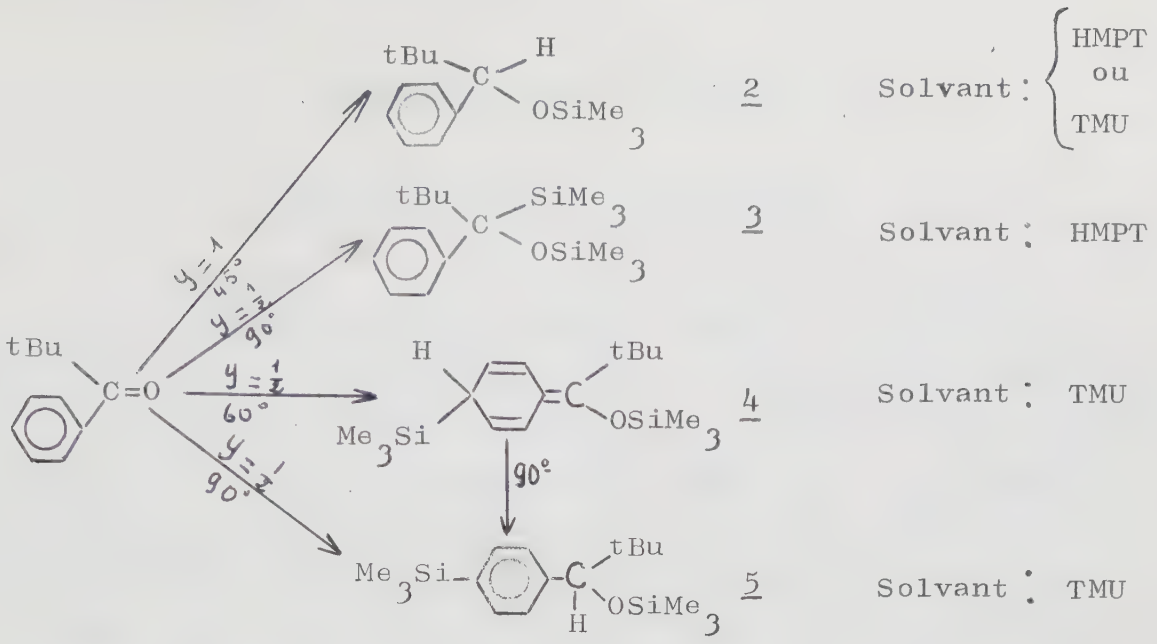
Cette cétone, comme la précédente, ne donne pas de réaction de pinacolisation mais conduit à l'alcoxysilane secondaire correspondant. En outre, elle permet la création de liaison silicium-carbone au niveau du carbone fonctionnel (obtention d'un alcoxysilane tertiaire) ou en para du cycle (obtention, soit d'un alcoxysilane secondaire, soit d'une cétone parasilylsubstituée). Les réactions ne sont pas univoques mais il est possible, en faisant varier les conditions expérimentales, d'obtenir préférentiellement l'un de ces composés avec un bon rendement.

### A - ORIENTATION DE LA REACTION

Elle dépend de trois facteurs:

- De la température;
- Du rapport, y, entre le nombre de moles de cétones et le nombre de moles de triméthylchlorosilane; (le rapport, x, entre le nombre de moles de cétone et le nombre d'atomes-grammes de magnésium étant constant et égal à 1).
- De la nature du solvant utilisé: pour y=1, quel que soit le solvant, le produit principal de la réaction est l'alcoxysilane 2. Par contre, pour $y=\frac{1}{2}$, chacun des solvants utilisés, HMPT

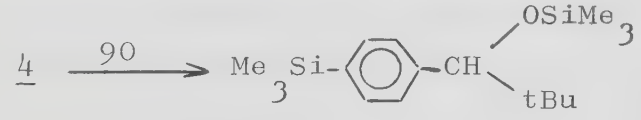
ou TMU, conduit à un résultat quasi-spécifique. Les schémas réactionnels sont les suivants :



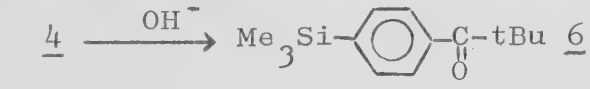

## B - EVOLUTION THERMIQUE ET HYDROLYSE DE 4

4 n'ayant jamais été isolé, car trop instable, sa structure a été établie d'une part par RMN et IR sur le produit brut de la réaction et d'autre part, par hydrolyse basique du mélange réactionnel.

A une température supérieure à 60°, 4 se transpose en alcoxysilane secondaire parasilylsubstitué 5 :




Par hydrolyse basique, c'est la cétone parasilylsubstituée 6 qui se forme :

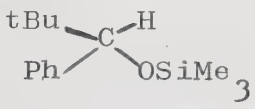
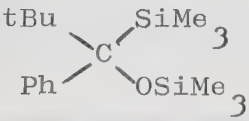
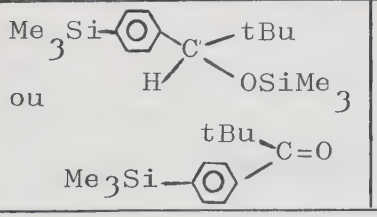



La cétone 6 n'avait jamais été décrite. Notre méthode permet de passer directement d'une cétone aromatique stériquement encombrée à son homologue parasilicié.

Le tableau -I- résume les résultats obtenus.

T A B L E A U - I -

SILYLATION DE LA PIVALOPHENONE

| Solvants / Composés Obtenus | HMPT | | TMU | |
|---|---|---|---|---|
| | y = 1 | y = $\frac{1}{2}$ | y = 1 | y = $\frac{1}{2}$ |
|  | 80% | traces | 72% | traces |
|  | 0 | 60% | 0 | 10% |
|  ou  | 0 | 10-15% | 0 | 70% |

Sur le plan théorique il est intéressant de noter que pour la même réaction, le seul changement de solvant conduit quasi-quantitativement à une orientation différente de la réaction.

Signalons enfin que les propriétés chimiques et en particulier l'hydrolyse des alcoxysilanes obtenus ont été étudiées par J.P.PILLOT (17).

Remarques :Avec le benzonitrile nous avons pu isoler pure une énamine de structure semi-benzène homologue de 4 mais disiliciée en para (cfp 45). Avec la pivalophénone nous pensons que la forme monosiliciée est prépondérante puisque 5, résultant d'un transfert thermique d'hydrogène, est obtenu avec un rendement de 74%.

## (A) - C H A P I T R E - II-

### SILYLATION DE LA BENZOPHENONE

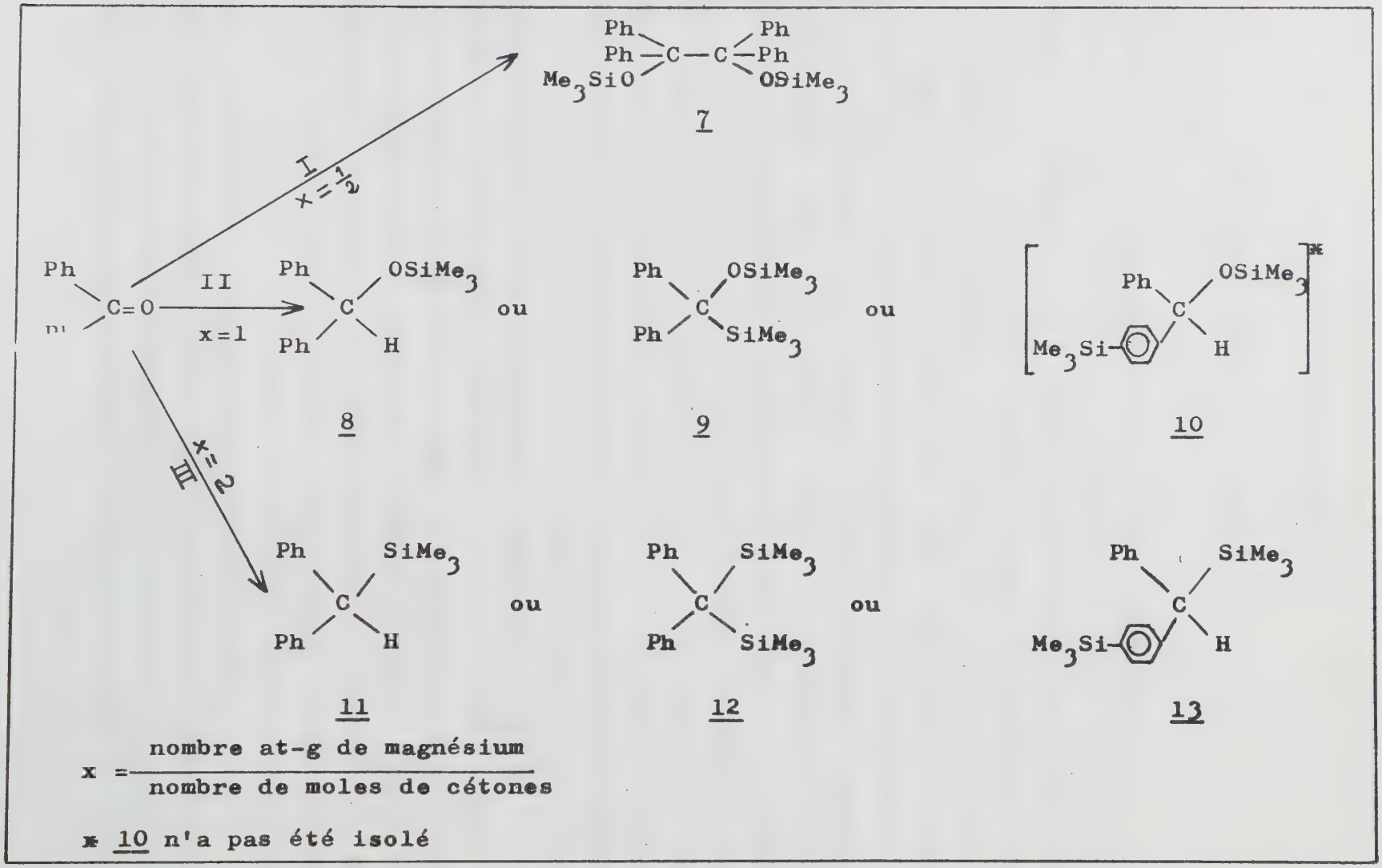
Cette cétone, beaucoup moins encombrée que les précédentes, conduit dans les mêmes conditions à une réaction complexe comportant tous les termes d'une réduction progressive du carbonyle depuis les produits de duplication (pinacols O-siliciés)jusqu'à la réduction totale (formation du diphényl bis (triméthylsilyl) méthane). Quels que soient les proportions de réactifs utilisées, le solvant ou la température, nous obtenons toujours un mélange de produits groupés dans le tableau II; la modification des conditions expérimentales permet seulement de rendre prépondérante la formation de l'un d'entre eux. Comme précédemment, pour orienter la réaction nous pourrons faire varier plusieurs facteurs: le solvant, la température et le rapport x entre le nombre d'atomes-grammes de magnésium et le nombre de moles de cétones: nous étudierons successivement les réactions de type I ($x=\frac{1}{2}$), de type II ($x=1$) et de type III ($x=2$).

En ce qui concerne les solvants, nous constatons que, dans ce cas, le HMPT ou la TMU conduisent sensiblement aux mêmes résultats: O-etC-silylation au niveau du carbone fonctionnel; la para-silylation a lieu en quantité notable, exclusivement dans le THF. Par contre, la pinacolisation peut être réalisée à température ambiante dans n'importe quel solvant (éther, benzène, THF etc...) additionné de 10% de HMPT ou de TMU.

Les réactions de type II et III ont été étudiées exclusivement avec la benzophénone et le triméthylchlorosilane. Par contre la méthode de synthèse des pinacolates O-disiliciés (I) a été étendue à d'autres cétones, à d'autres chlorosilanes ainsi qu'au triméthylchlorogermane.

TABLEAU - II -

SILYLATION DE LA BENZOPHENONE



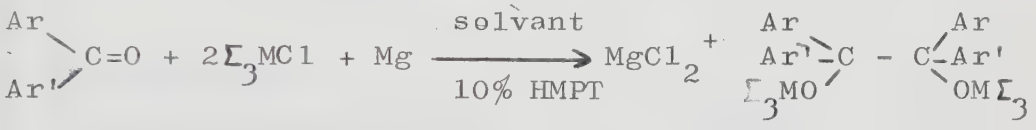

$$x = \frac{\text{nombre at-g de magnésium}}{\text{nombre de moles de cétones}}$$

* 10 n'a pas été isolé

## I - REACTION DE TYPE I ($X = \frac{1}{2}$) - REACTION DE DUPLICATION REDUCTRICE

### A - SYNTHESE DES DERIVES O-SILICIES DES PINACOLS

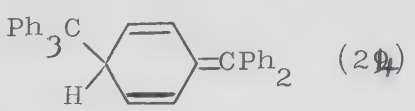
Par chauffage d'une diarylcétone et d'un chlorosilane ou d'un chlorogermane, en présence de magnésium, dans un solvant choisi en fonction de la solubilité de la cétone dans ce solvant (benzène ou THF en particulier) et additionné de 10% de HMPT ou de TMU, nous obtenons le dérivé O-silicié ou O-germylé du pinacol correspondant, avec de bons rendements.



- Ar et Ar' sont des groupes aromatiques;
- M=Si ou Ge;
- $\Sigma$ est un groupe aliphatique ou aromatique.

Ces composés correspondent, en chimie carbonée, aux éthers du benzopinacol, méthylés, éthylés ou phénylés décrits par de nombreux auteurs (18)(19)(20)(21)(22)(23). Mais les synthèses de ces derniers sont laborieuses et les rendements faibles.

Les spectres RMN de ces composés montrent que leur structure correspond bien à la formule ci-dessus et non à une structure quinonique; ils se différencient ainsi du dimère du radical triphényl méthyle de Gomberg qui n'est pas l'hexaphényléthane comme on l'a longtemps cru mais un composé de formule :



(24)

Le tableau III- regroupe les différents composés obtenus.

**TABLEAU - III-**

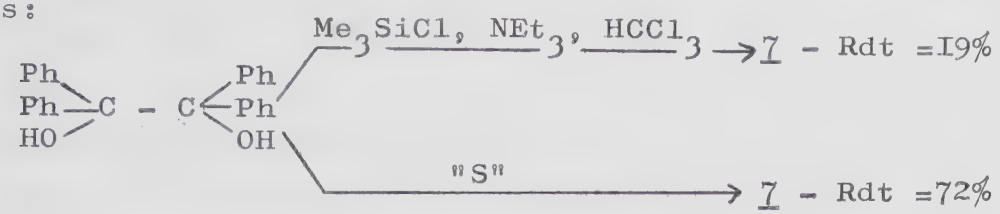
Pinacolisation avec O-silylation (ou germylation)

| Ar | Ar' | $M\Sigma_3$ | Produits Obtenus | Points de fusion des produits obtenus * | Rdt % | Couleur des radicaux libres correspondants |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Phényl | Phényl | $SiMe_3$ | 7 | 160° | 90 | rouge-rose |
| Phényl | Phényl | $SiEt_3$ | 14 | 130° | 65 | rouge-rose |
| Phényl | Phényl | $SiPr_3$ | 15 | 125° | 70 | rouge-rose |
| Phényl | Phényl | $SiPh_3$ | 16 | 210° | 75 | rouge-rose |
| Phénantryl-9 | Phényl | $SiMe_3$ | 17 | 225° | 30 | vert-pâle |
| Naphtyl- 1 | Phényl | $SiMe_3$ | 18 | 175° | 65 | vert |
| Naphtyl- 2 | Phényl | $SiMe_3$ | 19 | 170° | 52 | bleu |
| Phényl-4Phényl | Phényl | $SiMe_3$ | 20 | 150° | 50 | lilas |
| (Méthoxy-4)Phényl | Phényl | $SiMe_3$ | 21 | 150° | 50 | rouge intense |
| Phényl | Phényl | $GeMe_3$ | 22 | 120° | 54 | rouge-rose |

* Les points de fusion indiqués sont des points de fusion instantanée dont l'appréciation peut varier avec l'opérateur; ce sont en fait des températures de scission.

RECOUPEMENT DE STRUCTURE

Afin de confirmer la structure proposée, nous avons préparé 7 à partir du benzopinacol par deux méthodes différentes:



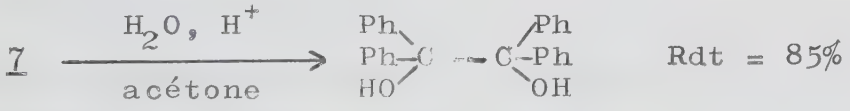

7 a également pu être préparé par condensation du triméthylchlorosilane sur le pinacolate de magnésium (obtenu par réaction du magnésium sur la benzophénone en présence de chlorure mercurique comme catalyseur).

B -PROPRIETES

Notre étude porte essentiellement sur 7 dont la préparation est facile et peu onéreuse. Cependant, pour des raisons que nous préciserons plus loin, l'étude de ces composés en RPE a été essentiellement réalisée avec I9.

1 - Hydrolyse

Elle conduit au benzopinacol:




2 - Réactions avec rupture de la liaison C-C :

a - Scission homolytique en l'absence d'antagoniste :

Par chauffage, la liaison carbone-carbone se scinde en général à température assez basse pour donner naissance à deux

radicaux libres colorés (cf tableau III) :

Sur un cas particulier, 19, nous avons étudié , en RPE, la variation du nombre de centres en fonction de la température . Nous avons aussi déterminé l'enthalpie de la réaction de dissociation: $\Delta H \simeq 33$ Kcal . Cette étude a été faite sur 19 plutôt que sur 7 car avec ce dernier, on observe, même avec le composé pur et quelle que soit la température ,la structure fine du radical correspondant. Au contraire , dès 130°C, 19 , donne un signal unique dont l'intégration est beaucoup plus aisée .

Il aurait été intéressant de poursuivre l'étude en RPE de ces radicaux libres . Ce travail de caractère physicochimique ne s'inscrivant pas dans le cadre de nos objectifs, essentiellement orientés vers la synthése organique et l'étude des réactions chimiques, n'a donc pas été développé ici et nous n'indiquons que des résultats succints . Nous espérons pouvoir développer cette étude qui mérite d'être approfondie.

La facilité d'obtention et de scission des pinacolates O-siliciés ,source de radicaux libres,les rend d'un grand intérêt théorique et pratique (utilisation en tant qu'agent de polymérisation radicalaire ).

b- Scission en présence de réactifs:

En l'absence d'antagoniste, les radicaux libres ainsi obtenus ont une durée de vie assez courte et se décomposent même sous un vide très poussé ( $10^{-4}$ mmHg ). Les produits de décomposition sont nombreux (parmi lesquels la benzophénone a été identifiée).

Par contre en présence de réactifs, 7 conduit à des produits plus facilement identifiables :

——— Scission en présence de diphénylméthane:

Par chauffage de 7 en présence de diphénylméthane nous

obtenons avec des rendements quantitatifs 8 et du tétraphényléthane symétrique selon la réaction:

$$7 + 2Ph_2CH_2 \longrightarrow 2Ph_2CHOSiMe_3\ (8) + Ph_2CH\text{-}CHPh_2$$

Si nous remplaçons le diphénylméthane par le triphénylsilane, nous obtenons de nouveau 8 avec un rendement quantitatif mais nous n'avons pu caractériser le deuxième terme de la réaction.

Scission en présence de métaux dans le HMPT: après scission de la molécule, il y a soit protonation soit C-silylation du carbone fonctionnel (cfp 23)

## II - REACTION DE TYPE II (x=1). O-SILYLATION; C- et O-SILYLATION

Dans le HMPT ou la TMU, la C-silylation a lieu essentiellement sur le carbone fonctionnel contrairement à ce que nous observons avec la pivalophénone; ce n'est que dans le THF que s'effectue une C-sylilation en para du cycle aromatique.

Lorsque dans les conditions définies ci-dessus nous utilisons la cétone et le chlorosilane en proportions équimoléculaires, seule la C-silylation a lieu. Nous envisagerons d'abord ce cas.

### A- REACTION DANS LE HMPT OU LA TMU

#### 1 - O silylation; synthèse de 8

En utilisant une mole de cétone pour une mole de chlorosilane (y=1) nous obtenons 8 selon la réaction:

$$Ph_2C{=}O \xrightarrow[(2)\ \text{hydrolyse}]{(1)\ \text{"S"}\ (80°)} Ph_2C\begin{matrix}H\\ \diagdown\\ OSiMe_3\end{matrix} \qquad (8)$$

Il faut remarquer que 8 existe en très forte proportion dans le milieu réactionnel avant hydrolyse.

Nous avons recoupé sa structure à partir du benzhydrol par les méthodes précédemment indiquées (cfp 19 ).

#### 2 - O- et C-silylation; synthèse et propriétés de 9

Avec une quantité double de chlorosilane ($y=\frac{1}{2}$), à la même température, 9 est obtenu avec un bon rendement :

$$Ph_2C{=}O + 2Me_3SiCl + Mg \xrightarrow[50°]{HMPT} Ph_2C(SiMe_3)(OSiMe_3) + MgCl_2$$

9

Cet alcoxysilane n'était pas connu ; aussi, pour confirmer sa structure établie par IR et RMN, nous avons étudié quelques unes de ses propriétés.

a - Hydrolyse :

Par chauffage prolongé en milieu acide homogène, 9 conduit à l'alcool tertiaire α-silicié :

$$9 \xrightarrow[\text{acétone-alcool}]{H_2O,\ HCl} Ph_2C(OH)(SiMe_3) \quad (Rdt = 67\ \%)$$

23

A.G. BROOK, C.M. WARNER et McGRISKIN (25) ont préparé cet alcool selon le schéma suivant :

$$Ph_2CH_2 \xrightarrow[2)\ Me_3SiCl]{1)\ nBuLi} Ph_2CHSiMe_3 \xrightarrow[2)\ AgOOCCH_3]{1)\ NBS} 23$$

Bien que les rendements soient comparables, notre méthode présente l'avantage d'être à la fois plus rapide et moins onéreuse.

b - Réduction :

Nous avons effectué cette réduction après passage intermédiaire par le dérivé chloré, $Ph_2C(Cl)SiMe_3$, et réduction de celui-ci par le triéthylsilane en présence de catalyseur au nickel préparé par action de $Et_3SiH$ sur $NiCl_2$ par la méthode de E.FRAINNET, R.CALAS et coll. (26) :

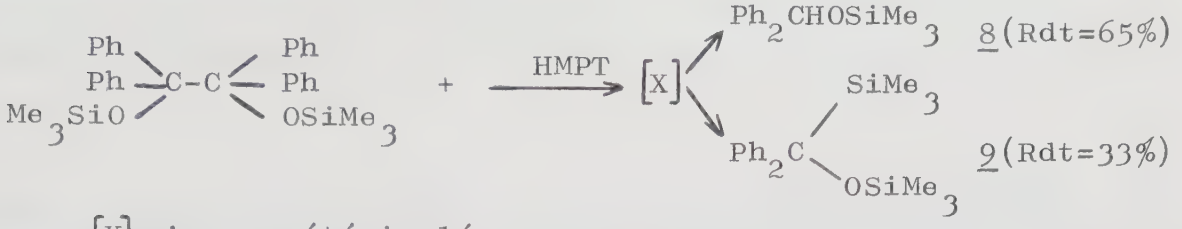
$$Ph_2C(OSiMe_3)(SiMe_3) + SOCl_2 \longrightarrow Ph_2C(Cl)(SiMe_3) + Me_3SiCl + SO_2\uparrow$$

24 (Rdt = 97 %)

$$24 \xrightarrow{Et_3SiH + Ni/SiH} Ph_2C(H)(SiMe_3) \quad (Rdt\ 85\ \%)$$

11

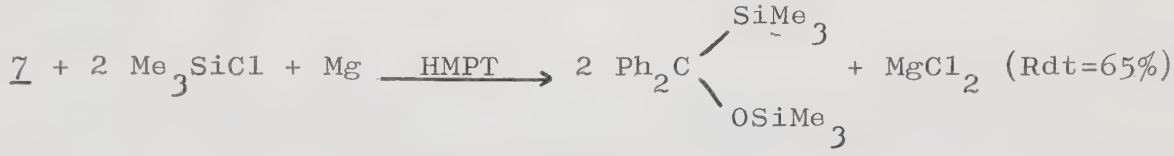
Remarque : 8 et 9 sont également obtenus à partir de 7: en présence de magnésium, dans le HMPT, 7 conduit à une solution d'un composé [X] qui traitée par l'eau ou par le chlorosilane donne respectivement 8 ou 9 :




[X] n'a pas été isolé.

Comme nous l'avons déjà signalé, 8 existe dans le milieu avant hydrolyse. D'autre part, bien que le produit d'hydrolyse de [X] soit fortement basique, nous n'avons pu, par hydrolyse à l'eau lourde isoler et identifier $Ph_2CDOSiMe_3$ avec certitude; toutefois le spectre IR du produit brut d'hydrolyse montre une bande d'absorption qui pourrait être attribuée au vibrateur C-D.

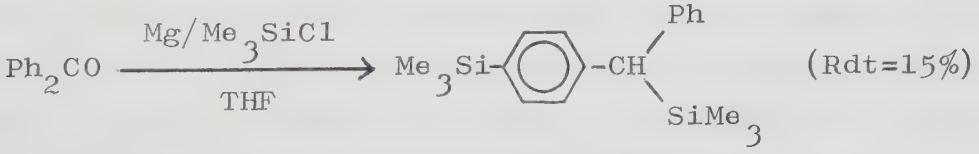
En opérant directement en présence de triméthylchlorosilane, 9 est obtenu avec un rendement supérieur:




Avec le sodium, les réactions sont les mêmes mais les rendements sont moins élevés.

## B - REACTIONS DANS LE THF

Dans le THF, en présence de 10% de HMPT, à 70°C, nous obtenons, après hydrolyse acide, le produit de réduction du carbonyle parasilylsubstitué 13, même dans les conditions de réactions de type II :




13

L'alcoxysilane intermédiaire, 10, qui se forme vraisemblablement n'a pas été isolé.

Au cours de cette réaction nous obtenons en outre des produits correspondant à l'ouverture du THF sous l'influence du chlorure de magnésium. Cette réaction avait déjà été signalée par H.GILMAN et coll. (27).

Le système "S" permet donc, à partir d'une cétone aromatique, une synthèse facile de l'alcoxysilane $\alpha$-silicié correspondant et par suite, à partir de l'alcool, d'accéder à d'autres fonctions $\alpha$-siliciées.

## III - REACTIONS DE TYPE III (x=2) - REDUCTION TOTALE DU CARBONYLE

En présence d'un gros excès de magnésium et de chlorosilane par rapport à la cétone, la réduction du groupe carbonyle est totale :

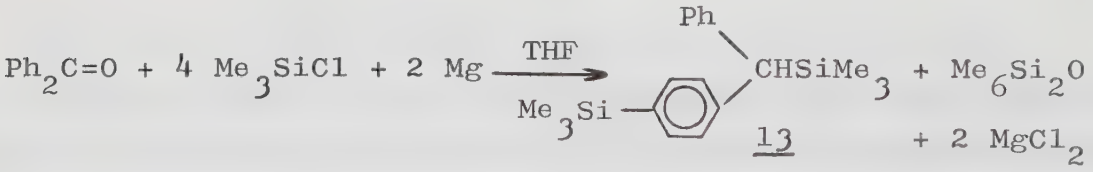
$$Ph_2C{=}O + 4\ Me_3SiCl + 2\ Mg \xrightarrow{HMPT} Ph_2C(SiMe_3)_2 + Me_6Si_2O + 2MgCl_2$$

12

Il était logique de penser que dans cette réaction, 9 se formait dans un stade intermédiaire pour être ensuite réduit, ce que nous avons vérifié :

$$9 + 2\ Me_3SiCl + Mg \xrightarrow{HMPT} 12 + Me_6Si_2O + MgCl_2$$

Dans le THF la réaction est la suivante :




13

12 avait déjà été préparé par R.L MERKER et SCOTT (28) mais avec un rendement de 7,6% seulement à partir de $Ph_2CCl_2$ et de triméthylchlorosilane en présence de magnésium dans le THF. Par contre,plus récemment il a pu être obtenu au laboratoire par action de "S" sur le diphénylchlorométhane avec un rendement de 85% (29).

Le passage d'une liaison $\geq$C-O-Si à une liaison $\geq$C-Si nous a incités à envisager une généralisation de cette réduction. Effectivement la même réaction a été observée par action

de "S" sur différents alcools (sous forme d'alcoxysilanes dans le milieu), éthers-oxydes et amines de type benzylique; cette question sera développée dans le troisième chapitre.

## (A) - C H A P I T R E - III -

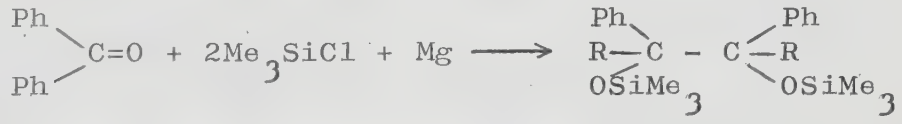
### SILYLATION DE L'ACETOPHENONE ET DU BENZALDEHYDE

L'acétophénone et le benzaldéhyde donnent lieu aux mêmes types de réactions que la benzophénone : duplication réductrice, O- et C-silylation (la C-silylation portant exclusivement sur le carbone fonctionnel) et réduction totale du carbonyle. En outre, l'acétophénone, seule cétone énolisable étudiée ici, conduit à l'obtention de faibles quantités d'énoxy- et d'alcoxysilanes correspondants.

### I - DUPLICATION REDUCTRICE

#### A - SYNTHESE DES DERIVES O-SILICIES DES PINACOLS

Elle s'effectue dans les mêmes conditions que pour $Ph_2C=O$, dans le THF additionné de quelques gouttes d'HMPT ou de TMU :



- pour R=H, 25, le rendement est de 80 % ;
- pour R=Me, 26, il est de 70 %.

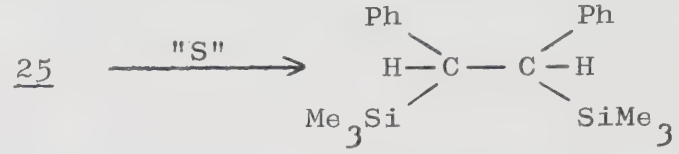
Il se forme dans les deux cas un mélange des deux isomères thréo et méso en quantités à peu près égales, qui ont pu être isolés.

#### B - PROPRIETES

1 - 25 et 26 paraissent ne donner des radicaux libres qu'à température très élevée ; ces radicaux ne sont pas colorés.

2 - L'hydrolyse de 25 et 26 donne comme celle de 7, les pinacols correspondants.

3 - "S" donne, dans le cas de 25, une silylation réductrice mais sans scission de la liaison C-C :

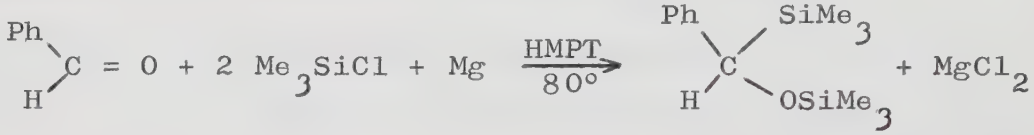


Dans des conditions analogues 26 ne réagit pas et si l'on opère en présence de catalyseurs tels que $TiCl_4$, la réaction est très complexe.

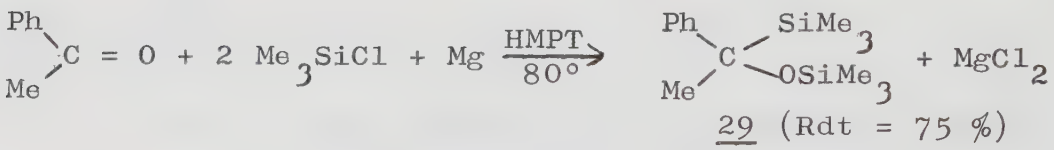
## II - REACTIONS DE O- ET C-SILYLATION :

### A - SYNTHESE DES ALCOXYSILANES C-SILICIES

Comme avec la benzophénone en choisissant x=1 et y = $\frac{1}{2}$, mais en opérant à 80°C, il est possible d'obtenir une O- et C-silylation :



27 (Rdt = 62 %)

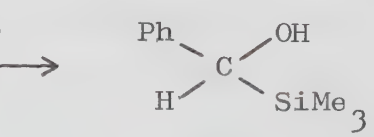


29 (Rdt = 75 %)

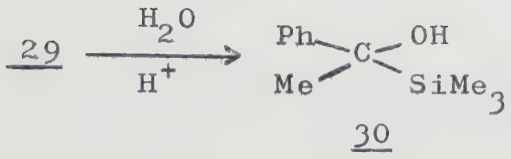
### B - PROPRIETES :

#### 1 - Hydrolyse de 27 et 29

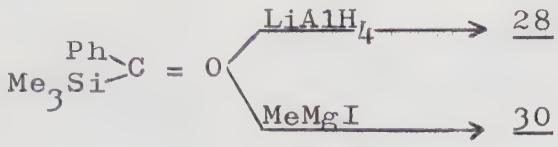
Par hydrolyse acide, ces alcoxysilanes conduisent aux alcools $\alpha$-siliciés :



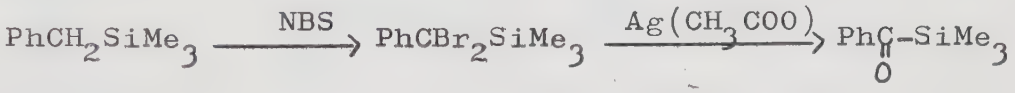
28



Ces alcools, décrits dans la littérature, avaient été préparés par A.G. BROOK et coll. à partir de la cétone α-silicée correspondante (30):



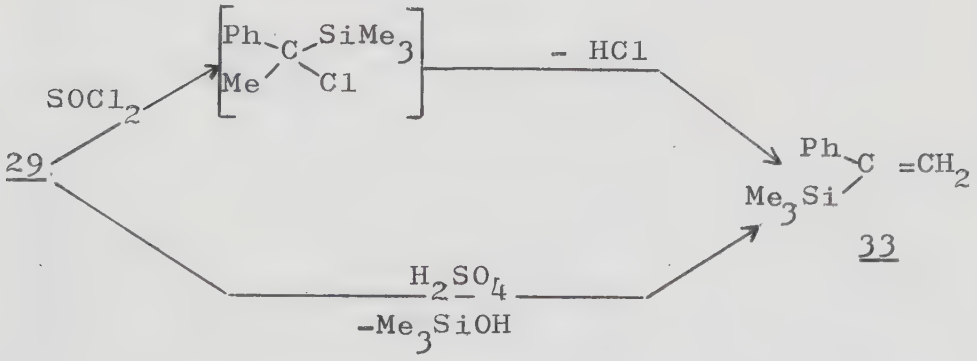
La méthode de préparation de la cétone est schématisée ci-dessous (31):



La méthode que nous proposons permet d'obtenir dans de bonnes conditions des α-silylalcools, d'une manière simple et rapide, à partir de produits commerciaux tels que l'acétophénone et le benzaldéhyde.

2 - Préparation de l'α-triméthylsilylstyrène à partir de 29

Nous avons préparé ce composé selon deux voies

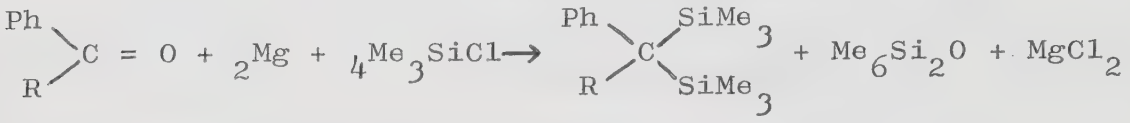


33 avait précédemment été obtenu par A.D. PETROV et coll. (32).

Nous proposons ici un mode de préparation rapide de ce composé à partir de l'acétophénone.

## III - REDUCTION TOTALE DU CARBONYLE

Pour x=2, avec un excès de chlorosilane et un temps de chauffage prolongé nous avons obtenu, dans ce cas également, la réduction totale du carbonyle :



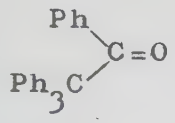
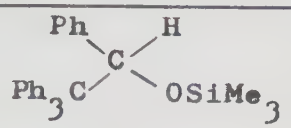
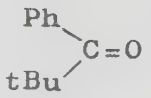
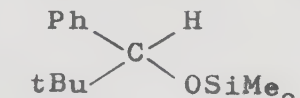
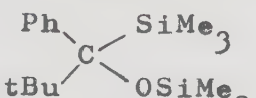
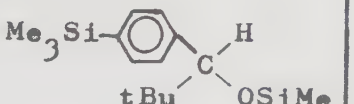
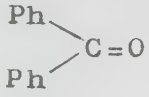
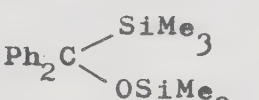
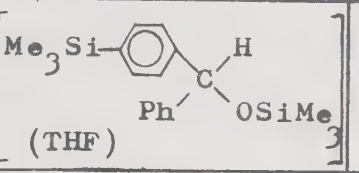
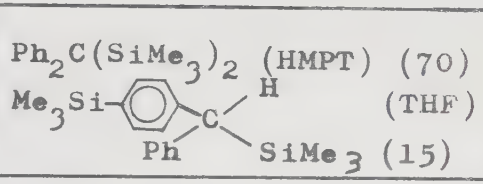
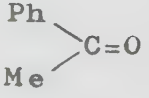
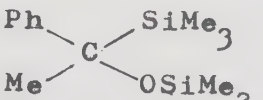
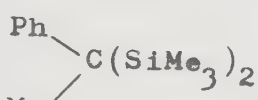
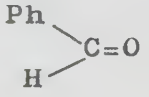
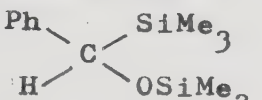
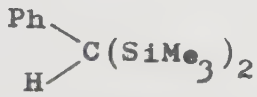
R = H (composé 31) ou Me (composé 32)

Les rendements sont respectivement de 70 et 60% à partir de l'acétophénone et du benzaldéhyde.

Remarque : 32 se forme directement à partir de l'acétophénone. Dans nos conditions opératoires nous n'avons pas réussi à réduire 29 préalablement isolé du milieu réactionnel.

Le tableau IV résume l'ensemble des résultats obtenus avec les aldéhydes et cétones étudiés.

TABLEAU - IV -

| Aldéhydes ou Cétones | Duplications: x=1/2 (Rdt %) | (solvant) O- et C- Silylation: x = 1 (Rdt %) | | | Réduction totale: x = 2 (Rdt %) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | y=1: alcoxysilanes secondaires | y = 2: alcoxysilanes tertiaires ou parasilylsubstitués | | |
|  | 0 |  (HMPT) (45) | 0 | 0 | 0 |
|  | 0 |  (HMPT) (75) |  (HMPT) (60) |  (TMU) (74) | |
|  | $(Ph_2COSiMe_3)_2$ (THF,HMPT)(90) | (HMPT) (48) |  (HMPT) (72) |  (THF) |  (HMPT) (70) (THF) (15) |
|  | $(PhMeCOSiMe_3)_2$ (THF,HMPT) (70 | |  (HMPT) (75) | |  (HMPT)(70) |
|  | $(PhHCOSiMe_3)_2$ (THF,HMPT)(71) | |  (HMPT) (62) | |  (HMPT) (60) |

B

# SILYLATION REDUCTRICE DE DERIVES ALLYLIQUES OU BENZYLIQUES FONCTIONNELS

## (B) - C H A P I T R E - I -

### SILYLATION REDUCTRICE DES ALCOXYSILANES ET DES ALCOOLS

Comme nous l'avons signalé au cours de la première partie, le système "S" conduit à une silylation réductrice des alcoxysilanes benzyliques α-siliciés. Nous avons généralisé cette méthode à la réduction de dérivés benzyliques et allyliques fonctionnels. A l'occasion de ce travail, nous avons en outre mis au point une nouvelle méthode très générale de préparation des alcoxysilanes, particulièrement intéressante quand elle s'applique à la O-silylation des alcools tertiaires aromatiques très difficile à réaliser par les méthodes classiques.

#### I - NOUVELLE SYNTHESE D'ALCOXYSILANES

La préparation des alcoxysilanes à partir des alcools aromatiques tertiaires est difficile par les méthodes classiques: ainsi par exemple le triphénylméthanol ne réagit pas sur le chlorosilane en présence de triéthylamine pour donner le (triphénylméthoxy)triméthylsilane; par action du triphénylméthanolate de sodium sur le triméthylchlorosilane on obtient, non pas l'alcoxysilane attendu mais le chlorure de trityle (33):

$$Ph_3CONa + 2\ Me_3SiCl \longrightarrow Ph_3CCl + Me_6Si_2O + NaCl$$

Cet alcoxysilane n'avait pu jusqu'ici être préparé que par condensation du chlorure de trityle sur le triméthylsilanolate de sodium:

$$Ph_3CCl + NaOSiMe_3 \longrightarrow Ph_3COSiMe_3 + NaCl \quad (Rdt = 45\ \%) \quad \underline{51}$$

Le système "S" permet au contraire une O-silylation très facile du triphénylméthanol:

$$Ph_3COH \xrightarrow{"S"} \underline{51} \quad Rdt = 80\ \%$$

Nous avons également signalé (cfp99) une application de cette méthode au recoupement de structure de 7 à partir du benzopinacol.

## II - SILYLATION REDUCTRICE

Le schéma réactionnel est le suivant :

$$ROSiMe_3 + Mg + 2Me_3SiCl \xrightarrow{HMPT} RSiMe_3 + Me_6Si_2O + MgCl_2$$

R est nécessairement un groupe allylique ou benzylique. Lorsque l'alcoxysilane possède un groupe triméthylsilyle en $\alpha$ de la fonction, la réduction a lieu sans catalyseur. Dans le cas contraire des catalyseurs comme $FeCl_3$ ou $TiCl_4$ sont nécessaires.

Si nous partons de l'alcool sans isoler l'alcoxysilane intermédiaire le schéma réactionnel devient :

$$2ROH + 3Mg + 6Me_3SiCl \xrightarrow[\varepsilon\ cat]{HMPT} 2RSiMe_3 + 2Me_6Si_2O + 3MgCl_2 + H_2\uparrow$$

Les tableaux V et VI résument les résultats obtenus avec ou sans catalyseur :

Remarques :-Dans la plupart des cas, à côté du silane attendu nous obtenons en faible proportion le carbure correspondant: diphénylméthane à partir du diphénylméthanol, ou toluène à partir de l'alcool benzylique par exemple.

-Avec le triméthylchlorogermane, nous avons également préparé, à partir du diphénylméthanol, le (diphényl méthyl)triméthylgermane (34):

$$2Ph_2CHOH + 6Me_3GeCl + 3Mg \xrightarrow[\varepsilon\ cat]{HMPT} 2Ph_2CHGeMe_3 + 2Me_6Ge_2O + 3MgCl_2 + H_2\uparrow$$

-Lors de la réduction de l'alcool allylique nous notons la formation, à côté de l'allyltriméthylsilane, de bis (triméthylsilyl-1-3) propène selon la réaction:

$$CH_2= CH-CH_2SiMe_3 \xrightarrow[\varepsilon\ cat]{"S"} Me_3Si-CH = CH-CH_2SiMe_3 + MgCl_2$$

T A B L E A U - V -

Alcoxysilanes réduits sans catalyseur

| Alcoxysilanes | Silanes obtenus | Réduction | Siloxanes |
|---|---|---|---|
| $Ph_2C(SiMe_3)(OSiMe_3)$ | $Ph_2C(SiMe_3)_2$ | 95 % | $Me_6Si_2O$ |
| $PhCH(SiMe_3)(OSiMe_3)$ | $PhCH(SiMe_3)_2$ | 90 % | $Me_6Si_2O$ |
| $Ph(Me)C(SiMe_3)(OSiMe_3)$ | $Ph(Me)C(SiMe_3)_2$ | 91 % | $Me_6Si_2O$ |

T A B L E A U - VI -

Alcoxysilanes réduits en présence de catalyseur

| Alcools | Alcoxysilanes | Silanes obtenus | Réduction % | Siloxanes |
|---|---|---|---|---|
| $Ph_3COH$ | $Ph_3COSiMe_3$ 51 | $Ph_3CSiMe_3$ 52 | 52 | $Me_6Si_2O$ |
| $Ph_2CHOH$ | $Ph_2CHOSiMe_3$ | $Ph_2CHSiMe_3$ | 92 | $Me_6Si_2O$ |
| $Ph_2CHOH$ | $Ph_2CHOSiEt_3$ | $Ph_2CHSiMe_3$ | 60 | $Me_3SiOSiEt_3$ |
| $PhCH_2OH$ | $PhCH_2OSiMe_3$ | $PhCH_2SiMe_3$ 53 | 51 | $Me_6Si_2O$ |
| $CH_2=CH-CH_2OH$ | $CH_2=CH-CH_2OSiMe_3$ | $CH_2=CH-CH_2SiMe_3$ 54 | 63 | $Me_6Si_2O$ |
| | $(PhCHOSiMe_3)_2$ * | $(PhCHSiMe_3)_2$ 55 | 93 | $Me_6Si_2O$ |

* La réduction de cet alcoxysilane, préparé à partir du benzaldéhyde (cfp28), est possible sans catalyseur mais elle est extrêmement lente. 55 peut également être préparé par addition de groupes $SiMe_3$ au diphényl 1-2 éthylène (36).

Il a été montré au laboratoire que la silylation s'effectuait par substitution d'un hydrogène allylique avec transposition. Cette réaction a ensuite été étendue à la substitution d'hydrogène vinylique ou aromatique (35).

## B - C H A P I T R E - II -

## SILYLATION REDUCTRICE D'AUTRES COMPOSES BENZYLIQUES OU ALLYLIQUES

### I - EN SERIE BENZYLIQUE :

$$PhCH_2-\Sigma \xrightarrow[cat]{"S"} PhCH_2SiMe_3 + \Sigma-SiMe_3 + MgCl_2$$

$\Sigma$ = OR, OAr, $NR_2$.

Le benzylsilane est obtenu avec un rendement de l'ordre de 60 %.

Le tableau VII rassemble les résultats concernant la réduction des éthers :

T A B L E A U - VII -

| Ethers | Silanes obtenus | Réduction % | Alcoxysilanes Siloxanes |
|---|---|---|---|
| $PhCH_2OMe$ | $PhCH_2SiMe_3$ | 64 | $MeOSiMe_3$ |
| $PhOCH_2-CH=CH_2$ | $CH_2=CH-CH_2SiMe_3$ | 50 | $PhOSiMe_3$ |
| $PhCH_2OCH_2-CH=CH_2$ | $PhCH_2SiMe_3$<br>$CH_2=CH-CH_2SiMe_3$ | 55<br>55 | $Me_6Si_2O$ |

### II - EN SERIE ALLYLIQUE

$$CH_2=CH-CH_2-\Sigma \xrightarrow{"S"} CH_2=CH-CH_2SiMe_3 + \Sigma-SiMe_3 + MgCl_2$$

$\Sigma$ = OR, OAr, $NR_2$

L'allyltriméthylsilane est obtenu avec un rendement voisin de 50 %.

Cas particulier - L'éther-oxyde de benzyle et d'allyle donne à la fois $PhCH_2SiMe_3$ (Rdt = 55 %) et $CH_2=CH-CH_2SiMe_3$ (Rdt = 55 %)

Les dérivés cinnamiques donnent $PhCH=CH-CH_2SiMe_3$ (la réaction n'est donc pas accompagnée ici de transposition allylique).

Signalons enfin que d'autres dérivés fonctionnels, en particulier les esters peuvent être réduits dans les mêmes conditions.

Les propriétés réductrices du système "S" en présence ou non de catalyseur permettent de réaliser le passage d'une liaison C-O-Si à une liaison C-Si dans le cas de divers composés benzyliques ou allyliques. Or en chimie organique, on connaît peu de méthodes de réduction des alcools et éthers-oxydes en carbures correspondants et en chimie organosilicique le remplacement du groupe -OR d'un alcoxysilane par un groupe alkyle ne se fait habituellement que par l'intermédiaire d'un réactif de Grignard. Dans ce cas encore, notre méthode de création de la liaison Si-C est donc particulièrement intéressante.

©

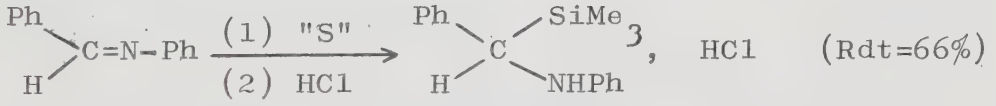
# SILYLATION DES IMINES ET DES NITRILES

## C- CHAPITRE - I -

### SILYLATION DES IMINES AROMATIQUES

Avec les imines, nous n'observons pas comme avec les cétones de réaction de duplication, mais toujours une N- et C-silylation. Avec la N-phényl-phénylaldimine, la C-silylation a lieu au niveau du carbone fonctionnel; avec la N-phényl-phénylméthylcétimine, plus encombrée, elle a lieu en para du cycle aromatique. Nos réactions sont, pour des raisons pratiques, systématiquement suivies d'hydrolyse acide, au cours de laquelle la liaison azote-silicium est scindée. Nous obtenons en fait des chlorhydrates d'amines secondaires insolubles dans l'eau et faciles à isoler du milieu réactionnel.

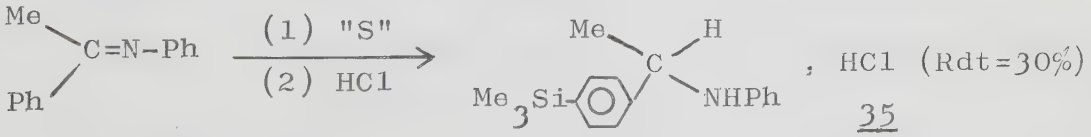
#### I- AVEC LA N-PHENYLPHENYLALDIMINE :



34

L'amine libre, 34 est régénérée par traitement du chlorhydrate par une solution de carbonate de sodium. Nous n'avons pas isolé, par distillation, l'amine N-siliciée correspondante en raison de difficultés opératoires.

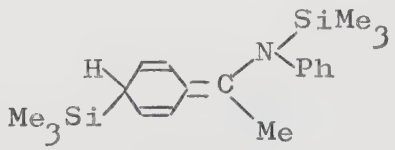
#### II- AVEC LA N-PHENYLMETHYLPHENYLCETIMINE



35

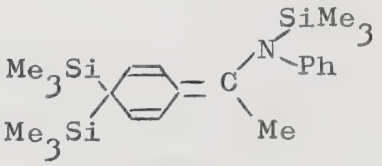
Comme précédemment, l'amine libre est régénérée à partir du chlorhydrate, et l'amine N-siliciée n'a pas été isolée.
Dans le spectre RMN du produit brut de la réaction, (comme dans

le cas de la pivalophénone), la présence de protons éthyléniques et l'absence de protons aromatiques laissent supposer l'existence d'un composé intermédiaire de structure énamine:



35'

ou



35"

Cependant une hydrolyse basique du milieu réactionnel ne nous a pas permis d'isoler ces composés comme nous l'avons fait avec les nitriles (cf. chapitre suivant).

A partir des imines, comme avec les cétones, le système "S" permet, par C-silylation, la synthèse facile d'amines primaires siliciées sur le carbone fonctionnel ou en para du noyau aromatique, et jamais décrites jusqu'ici.

## (C) - C H A P I T R E - II

### SILYLATION DES NITRILES AROMATIQUES

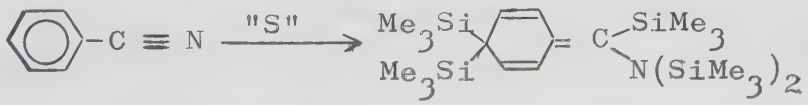
Avec les nitriles, nous observons toujours, d'emblée, la fixation de quatre groupes triméthylsilyles conduisant directement à des énamines sans qu'il soit possible d'isoler les imines ou les énimines intermédiaires qui correspondraient à l'addition de deux groupes $SiMe_3$. Ces énamines sont susceptibles de subir des polysilylations ultérieures des noyaux aromatiques. Nous étudierons successivement l'addition aux différents nitriles (benzonitrile et naphtonitrile-1 et -2) de 4, 6 et 8 groupes triméthylsilyles ainsi que l'évolution, en milieu acide, des énamines formées. Avec le benzonitrile nous isolons en fait une amine pentasiliciée par suite de la substitution de l'hydrogène biallylique *, en para du cycle, par un groupe $SiMe_3$.

## I- ADDITION DE QUATRE GROUPES $SiMe_3$

### A - SYNTHESE D'ENAMINES

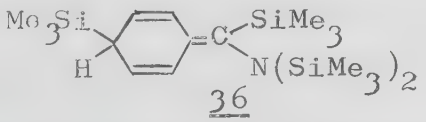
#### 1 - A partir du benzonitrile:

Cette addition, suivie comme nous l'avons signalé ci-dessus de la substitution du proton biallylique par un groupe $SiMe_3$, conduit à une énamine stable en milieu basique:




37 (Rdt=20%)

Il est probable que l'énamine paramonosiliciée,




36

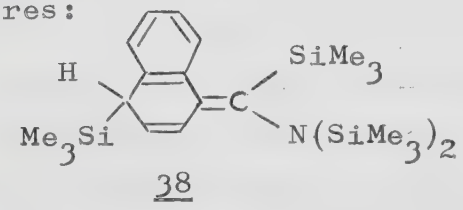
---

* Nous appellerons biallyliques les groupes ou atomes en position allylique soit par rapport à deux doubles liaisons soit par rapport à une double liaison et à un noyau aromatique.

se forme également mais il est vraisemblable qu'elle se transpose, dans nos conditions opératoires, en l'amine aromatique $Me_3Si$-C$_6$H$_4$-CH(SiMe$_3$)N(SiMe$_3$)$_2$ 36', par un processus analogue à celui proposé dans le cas de 4. Nous n'avons pas pu isoler ce composé, mais seulement l'amine primaire correspondante résultant de l'hydrolyse des liaisons N-SiMe$_3$.

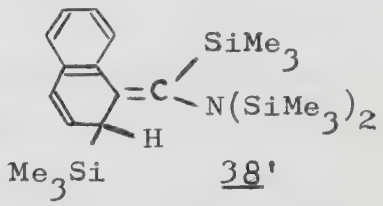
## 2 - A partir du naphtonitrile -1 :

Cette addition conduit à un composé stable en milieu basique, de structure énamine, pouvant correspondre aux deux isomères:




38

ou

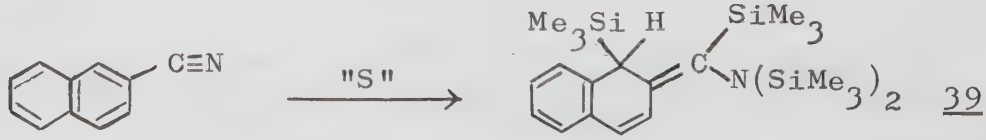



38'

En ce qui concerne le choix entre les isomères 38 et 38' nous n'avons aucun argument décisif pour retenir l'une plutôt que l'autre des formules. Cependant par comparaison avec la silylation du benzonitrile, la formule 38 semble plus probable. En outre la silylation ultérieure de cette énamine s'interprète mieux à partir de 38.

## 3 - A partir du naphtonitrile - 2 :

Comme précédemment, après hydrolyse basique du mélange réactionnel, nous obtenons une énamine dont la structure correspond sans ambiguité à 39




39

Cependant cette réaction n'est pas univoque car 39 est toujours souillé d'un composé hexasilicié que nous étudierons plus loin.

Remarque: Le fait d'avoir pu isoler et identifier ces énamines, homologues des formes énoxysilanes non isolées avec les cétones (cfp13), nous permet de justifier l'hypothèse de ces intermédiaires.

## B - TRAITEMENT DES ENAMINES PAR L'ETHER CHLORHYDRIQUE

En milieu chlorhydrique anhydre, les liaisons N-Si et la liaison C-Si en position biallylique (une seule dans le cas de 37) sont scindées; par suite de la transposition de la double liaison, nous obtenons dans les trois cas le chlorhydrate d'une amine aromatique primaire α-siliciée. Celle issue de 37 est en outre parasilylsubstituée. Les groupes triméthylsilyles s'éliment sous forme de triméthylchlorosilane:

37 éther chlorhydrique → $Me_3Si$-C$_6$H$_4$-CH($SiMe_3$)$NH_2$, HCl + 3 $Me_3SiCl$

38 ou 38' éther chlorhydrique → C$_{10}$H$_7$-CH($SiMe_3$)$NH_2$, HCl + 3 $Me_3SiCl$

39 éther chlorhydrique → C$_{10}$H$_7$-CH($SiMe_3$)$NH_2$, HCl + 3 $Me_3SiCl$

Les amines libres, respectivement 40, 41, et 42, sont régénérées en milieu basique.

Remarques: Par hydrolyse acide du milieu réactionnel, le chlorhydrate de 40 est obtenu avec un rendement de 68% alors que nous n'avons jamais isolé plus de 20% de 37. La différence pourrait donc provenir de l'hydrolyse de l'amine 36' (résultant de l'aromatisation de 36).

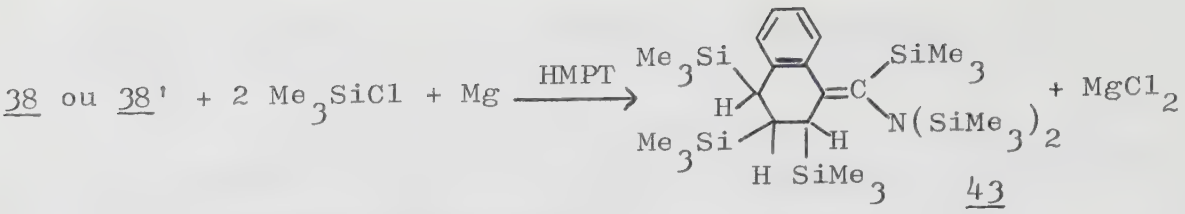
## II- ADDITION DE SIX GROUPES TRIMETHYLSILYLES

### A - SYNTHESE D'ENAMINES

Ces nouvelles énamines hexasiliciées peuvent être obtenues soit directement à partir des nitriles (voir partie expérimentale) soit à partir des énamines intermédiaires décrites au paragraphe précédent:

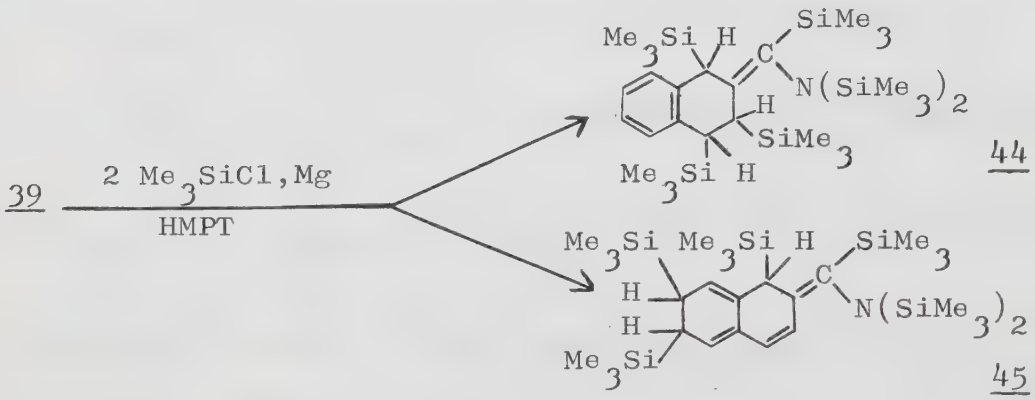
#### 1 - Silylation de 38 ou 38'

38 peut à nouveau fixer deux groupes triméthylsilyles en conservant une structure énamine:



2 - Silylation de 39

Dans ce cas la silylation a lieu en 3-4 (mais les rendements sont très faibles) ou en 6-7, sur le deuxième noyau, avec de bons rendements:



Dans l'hypothèse de l'addition sur le deuxième noyau, nous pouvions envisager plusieurs isomères de position mais le spectre RMN est en accord avec la structure 45 et exclut toutes les autres.

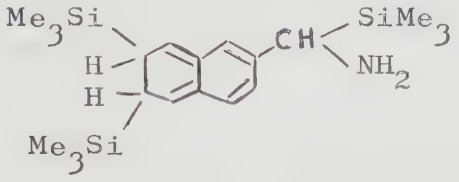
Remarque : Si nous supposons que l'énamine tétrasiliciée issue du naphtonitrile-1 admet pour formule 38', il est probable, par comparaison avec la silylation de 39, que la silylation ultérieure aurait lieu sur le deuxième noyau. Or nous n'avons pas isolé, avec ce nitrile, d'énamine comparable à 45: cet argument nous incite à penser que la formule 38 est plus vraisemblable que 38'.

B - EVOLUTION DES ENAMINES 43 ET 45 EN MILIEU ACIDE:

Lorsque 43 et 45 sont traités par l'éther chlorhydrique comme leurs homologues tétrasiliciés, seul 45 conduit à un chlorhydrate d'amine pur; 43 donnant dans ces conditions un mélange complexe, nous l'avons hydrolysé à chaud, en milieu homogène: il conduit alors, et d'une manière univoque, à un aldéhyde trisilicié sur le noyau.

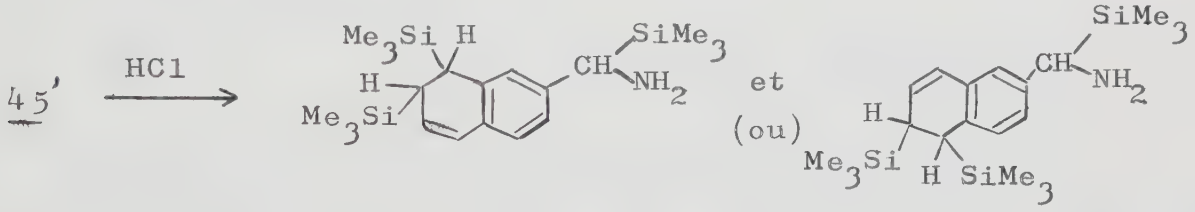
## 1 - Traitement de 45 par l'éther chlorhydrique:

Il y a également rupture des liaisons N-Si et de la liaison C-Si en position biallylique mais nous observons en outre une double migration des groupes $SiMe_3$ de 6-7 en 7-8 ou en 5-6. En effet, par analogie avec les autres cas nous pensions obtenir l'amine,



45'

Mais le spectre RMN du composé obtenu n'est pas en accord avec une telle formule. Par contre il correspond à l'une ou l'autre des structures proposées ci-dessous ou plus vraisemblablement à leur mélange:

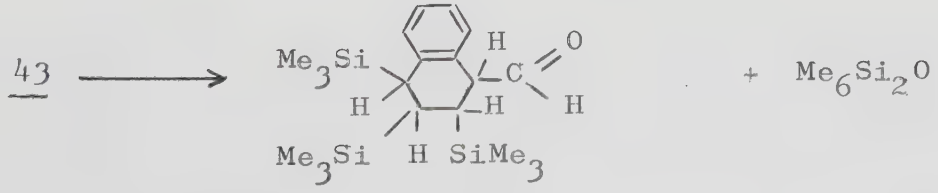


46 46'

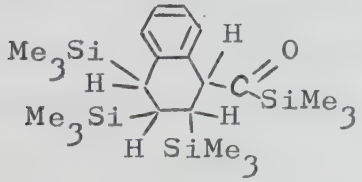
Nous n'avons pas séparé les isomères 46 et 46'

## 2 - Hydrolyse de 43:

Le schéma réactionnel est le suivant:



**Remarque:** Nous n'avons pas réussi à isoler la cétone α-silicïée correspondante,



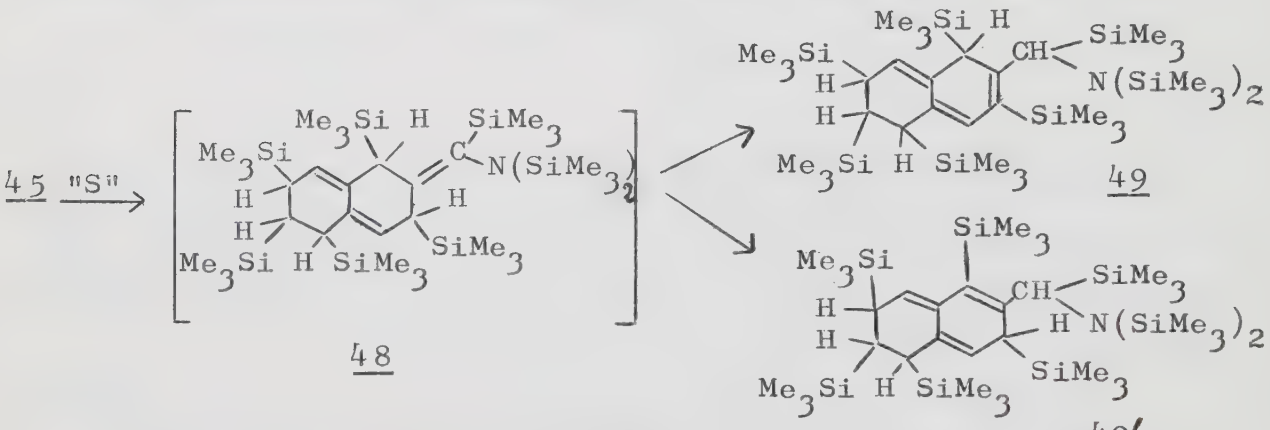
dont on pouvait supposer la formation au cours de cette hydrolyse.

## III - ADDITION DE HUIT GROUPES TRIMETHYLSILYLES

Seul 45, dérivé du naphtonitrile -2, donne lieu à cette nouvelle silylation.

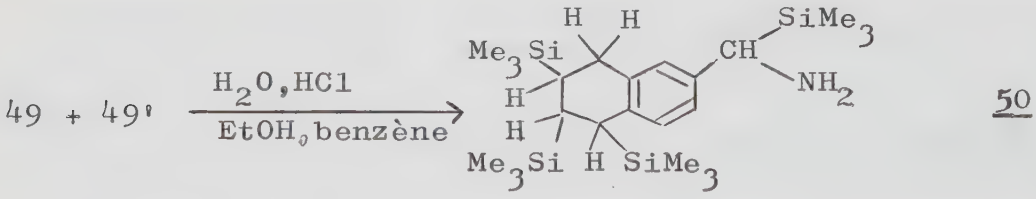
### A - SILYLATION DE 45:

45 fixant deux groupes triméthylsilyles aux extrémités d'un système conjugué en -3 et en -5 donnerait une nouvelle énamine 48. Celle-ci, peu stable, s'isomériserait en un mélange de deux amines isomères stabilisées par conjugaison 49 et 49':




### B - HYDROLYSE DE 49 ET 49'

Cette hydrolyse est difficile et demande un chauffage prolongé en milieu homogène. Elle conduit à une amine que nous n'avons pu obtenir pure mais dont la structure est vraisemblablement 50:



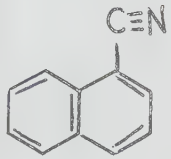
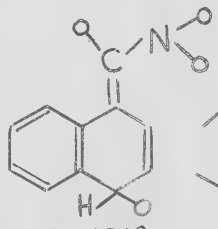
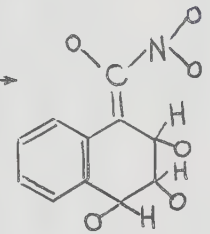
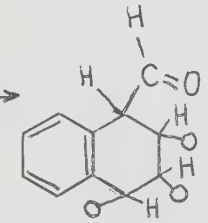
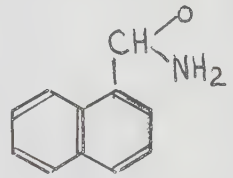
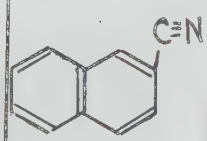
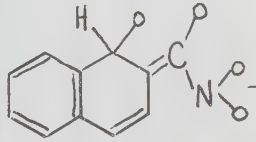
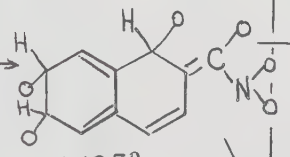
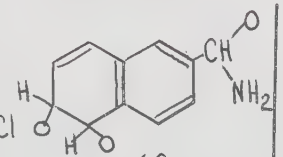
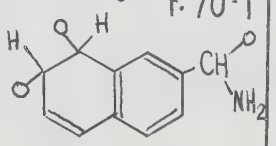
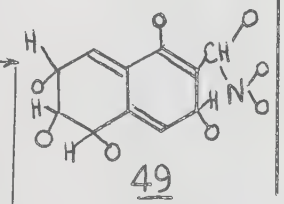
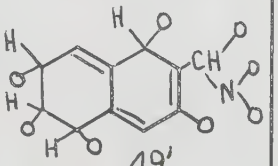
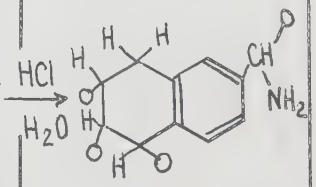
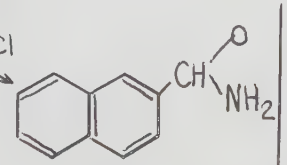
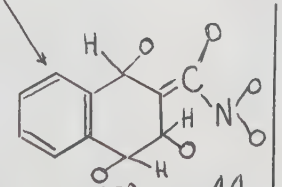
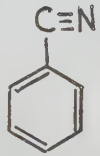
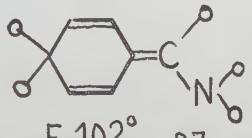
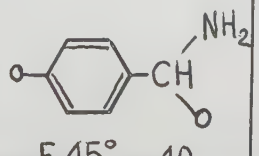

Tous les produits obtenus lors de ces réactions de silylation sont nouveaux. Nous possédons par conséquent une méthode originale permettant de synthétiser des composés mono- ou polysiliciés et ouvrant l'accès à des énamines polysiliciées stables dont l'identification est d'un interêt certain dans la détermination du mécanisme réactionnel.

Les énamines et les amines obtenues peuvent être utilisées en synthèse organosilicique pour l'obtention de dérivés siliciés fonctionnels. En outre il faut insister sur le carac-

tère particulier du système "S": les noyaux aromatiques participent à la réaction en subissant une réduction partielle et si l'on rappelle la grande réactivité des liaisons Si-C en position allylique, il est permis de penser que les composés obtenus peuvent être d'excellents intermédiaires de synthèse organique.

Le tableau VIII résume l'ensemble des résultats obtenus avec les nitriles.

# TABLEAU VIII (—○ = -SiMe$_3$)

| NITRILES | FIXATION DE 4-SiMe$_3$ | | FIXATION DE 6-SiMe$_3$ | | FIXATION DE 8-SiMe$_3$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Hydrolyse basique | Traitement en milieu acide | Hydrolyse basique | Traitement en milieu acide | Hydrolyse basique | Traitement en milieu acide |
|  |  F. 120° 38 | silylation →  F. 262° 43 | HCl, H$_2$O →  F. 55° 47 | | | |
| | | HCl →  41 | | | | |
|  |  F. 109° 39 | silylation →  F. 135° 45 | silylation →  et  F. 70-1° 46 46' | silylation →  49 et  49' | HCl, H$_2$O →  F. 140° 50 | |
| | HCl, H$_2$O →  42 | |  F. 258° 44 | | | |
|  |  F. 102° 37 | HCl, H$_2$O →  F. 45° 40 | | | | |

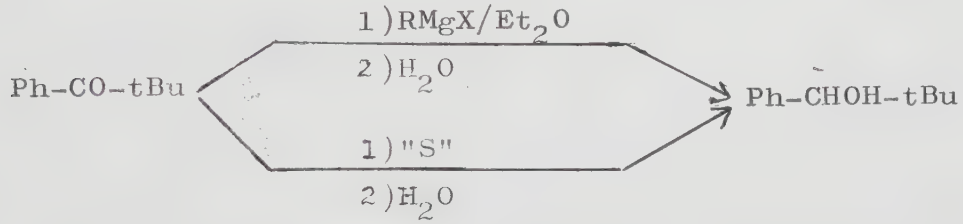
# DEUXIEME PARTIE

# INTERPRETATION DES RESULTATS

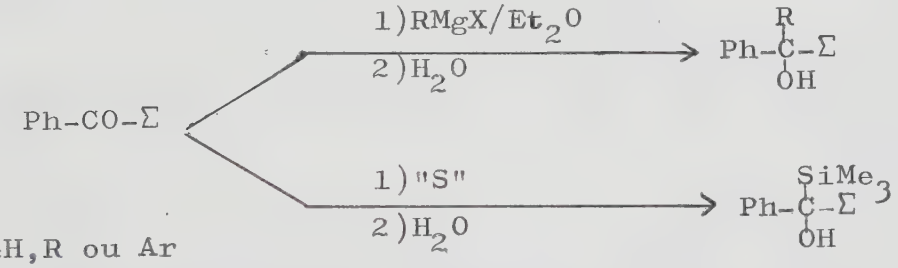
Avant de proposer une interprétation de nos résultats, nous devons souligner les deux points suivants:

1°) Il existe une grande analogie entre les propriétés du système "S" et celles des réactifs de Grignard. Par exemple:

- Avec la pivalophénone:

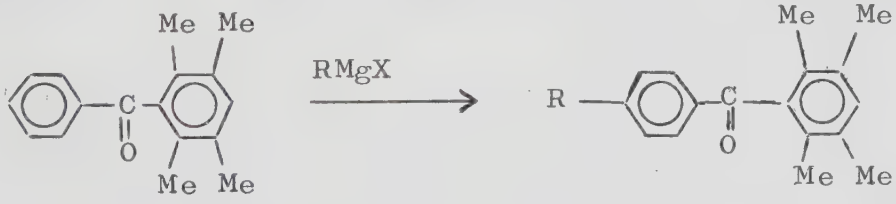



- Avec la benzophénone, l'acétophénone et le benzaldéhyde:

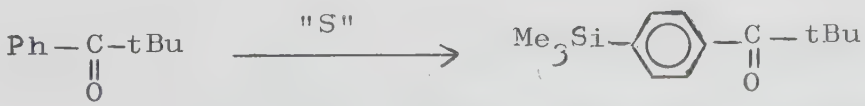



Σ=H,R ou Ar

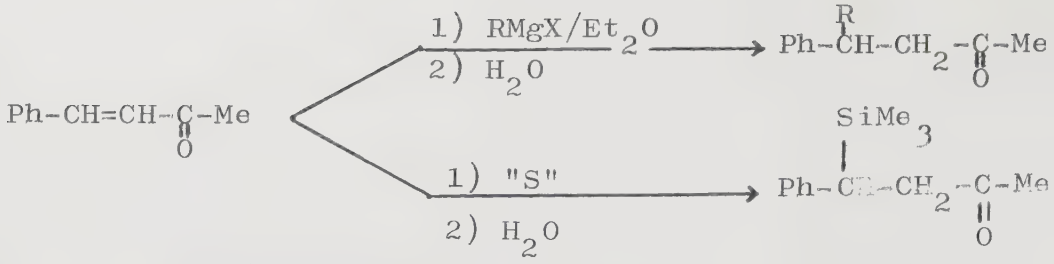
- Avec les cétones aromatiques plus encombrées, les résultats demeurent tout à fait comparables (37), (38)



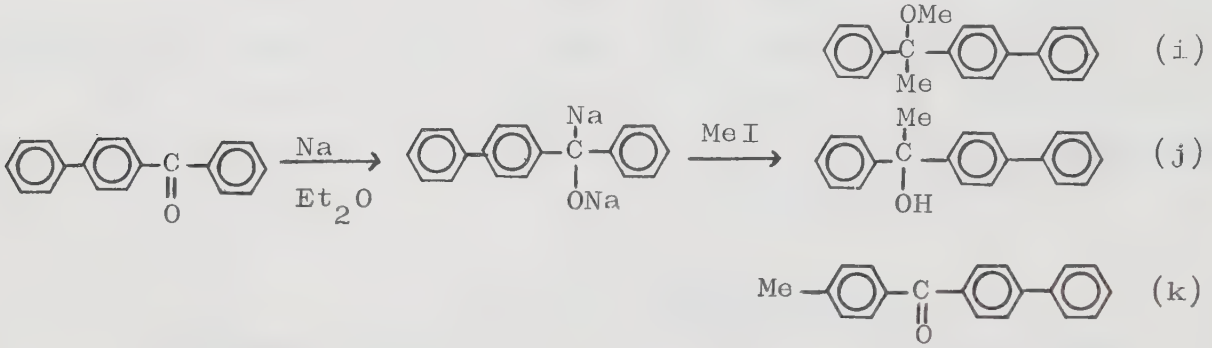

R= isopropyl ou cyclohexyl




- Avec des cétones α-éthyléniques, étudiées au laboratoire (39) telle la benzalacétone:

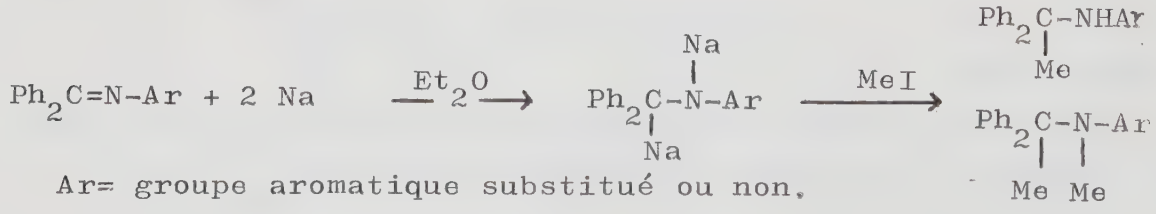



2°) Nos résultats peuvent également être rapprochés de ceux, anciens, de SCHLENK et BERGMANN (40) portant sur la méthylation du dérivé sodé de la phénylbiphénylcétone :




En effet (i) peut-être rapproché des alcoxysilanes tertiaires 3,9,27 ou 29 et (j) des alcools tertiaires siliciés correspondants. Quant à (k), obtenu en faible quantité et dont les auteurs n'expliquaient pas la formation, il peut être mis en parallèle avec la cétone parasilylsubstituée, 6, préparée à partir de la pivalophénone.

L'alkylation des imines est également possible par la même voie (41):




Ar= groupe aromatique substitué ou non.

Ces remarques peuvent donc nous faire envisager deux hypothèses:

a) - Formation, dans le HMPT, d'un organomagnésien silicié en assimilant sa réactivité à celle d'un organomagnésien carboné dans le même solvant;

b) - Attaque préliminaire de la cétone (ou autre fonction) par le métal, suivie d'une condensation de triméthylchlorosilane sur le dérivé métallique obtenu.

Avant d'examiner en détail ces deux aspects, nous rappellerons les résultats concernant l'action des métaux alcalins ou du magnésium sur différentes fonctions aromatiques (cétones, hydrocarbures, éthers etc....) ainsi que l'action des réactifs de Grignard sur les cétones et nitriles aromatiques au sein du HMPT.

# C H A P I T R E - I -

## ACTION DES METAUX OU DES ORGANOMAGNESIENS SUR DES COMPOSES AROMATIQUES FONCTIONNELS DANS LE HMPT

### I - ACTION DES METAUX ALCALINS ET DU MAGNESIUM

Il est connu depuis longtemps qu'en présence de sodium dans un solvant tel que l'éther ou l'ammoniac liquide, les aryl-cétones conduisent à des ions-radicaux cétyles, $Ar_2\dot{C}-\bar{O}$, mis en évidence par RPE (42). Dans les solutions d'ions-radicaux pourraient exister les équilibres suivants:

$$Ar_2\dot{C}-\bar{O} + Na^+ \rightleftharpoons Ar_2\dot{C}-ONa$$

$$2\,Ar_2\dot{C}-ONa \rightleftharpoons Ar_2\underset{\underset{NaO}{|}}{C}-\underset{\underset{ONa}{|}}{C}Ar_2$$

WOOSTER (43) a montré que dans l'ammoniac liquide les formes monomères existaient à 85%. De la même façon, le benzonitrile en présence de métal alcalin dans $NH_3$ liquide donne un ion-radical (44):

$$PhCN \overset{Na}{\rightleftharpoons} Ph-\dot{C}=\bar{N}$$

Or, le HMPT, comme l'ammoniac liquide, favorise la formation d'ions-radicaux; en l'absence de réactif, le métal alcalin cèderait un électron: en se dissolvant dans le HMPT il donne des solutions paramagnétiques (45) ; NORMANT et coll. (45) supposent que l'électron est transféré au solvant pour donner un ion-radical. D'autres auteurs admettent un processus différent (46)(47)(48)(49)(50)(51) : par exemple solvatation de l'électron par le HMPT ou mécanisme plus complexe.

Certains réactifs peuvent de la même façon accepter des électrons pour donner des ions-radicaux: c'est le cas de divers composés (cétones (52), acides (53), éthers (54), carbures (55) imines (56) etc...) aromatiques ou α-éthyléniques, le solvant intervenant alors par son pouvoir solvatant, très élevé dans le cas du HMPT. Les auteurs montrent que ces solutions d'ions-

radicaux peuvent donner lieu à diverses réactions: métallation (57), réduction (58) polymérisation(58).

Il faut signaler que la TMU(59) et le THF favorisent également la formation d'ions-radicaux (formation du naphtyl-sodium dans le THF); D.R. WEYENBERG et coll. (60), en particulier, supposent la formation de tels intermédiaires lors de la silylation du benzène, du styrène, du naphtalène ou du butadiène par le système $Me_3SiCl/Li/THF$ (61)(62).

Il est également bien connu que le magnésium réagit sur les arylcétones en présence d'halogénures de magnésium pour donner les pinacols correspondants (63)(64). Mais le magnésium peut aussi, dans certaines conditions, donner dans le HMPT des solutions d'ions radicaux plus stables que celles des métaux alcalins (65)(66)(67). En présence de magnésium, le naphtalène ou le biphényle engendrent en milieu HMPT des ions-radicaux (68). Il est donc vraisemblable que dans ces conditions, les cétones, les imines ou les nitriles aromatiques conduisent à la formation d'ions-radicaux monomères bien qu'aucune étude ne le mentionne explicitement.

## II- ACTION DES ORGANOMAGNESIENS:

Plusieurs auteurs, dont J.FAUVARQUE (69), C.BLOMBERG et H.S.MOSHER (70) ou encore T.HOLM (71) ont montré que la réaction d'un organomagnésien avec la benzophénone dans le HMPT ou le THF était radicalaire et conduisait à la formation d'ions-radicaux cétyles mis en évidence par RPE. Un organomagnésien dans le THF réagit de façon analogue sur le benzonitrile (72).

## III- CONCLUSIONS

1 - Nous constatons que dans des solvants basiques les cétones et les nitriles aromatiques réagissent indifféremment avec les métaux alcalins, le magnésium ou les organomagnésiens pour donner des ions-radicaux.

2 - En extrapolant les résultats rappelés dans ce chapitre au système "S" il est possible de supposer que si un magnésien

silicié se forme dans le milieu réactionnel, il conduira comme le magnésium seul à la formation d'ions-radicaux. Nos résultats ne nous permettront donc pas de prouver ou de nier l'existence d'un magnésien silicié puisque nous étudierons exclusivement des fonctions aromatiques. Mais quel que soit le mécanisme initial, nous pouvons admettre, dans un deuxième temps, la formation d'ions-radicaux.

Compte tenu de ces conclusions, nous étudierons donc dans le deuxième chapitre, à propos de la silylation des cétones et des aldéhydes, la formation des ions-radicaux ainsi que leurs différentes évolutions (radical O-silicié, dianion, etc...).Dans les chapitres suivants nous choisirons le schéma qui semble le plus compatible avec nos résultats expérimentaux, en ce qui concerne les imines et nitriles (chapitre III) ainsi que les alcools (chapitre IV). Les questions de mécanismes liés à la réactivité des produits obtenus seront traitées dans le chapitre V.

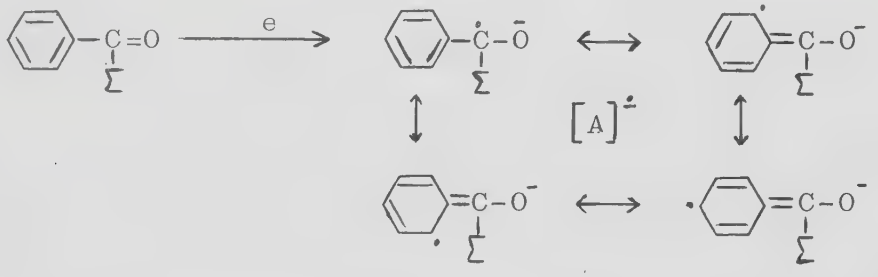
# C H A P I T R E - II -

## SILYLATION DES CETONES ET ALDEHYDES AROMATIQUES

Nous étudierons dans un premier paragraphe les différentes évolutions de l'ion-radical; nous montrerons ensuite comment des modifications des conditions expérimentales permettent d'orienter préférentiellement la réaction vers l'une ou l'autre des possibilités.

### I - FORMATION ET EVOLUTION DE L'ION-RADICAL:

Le magnésium cèderait un électron qui serait transféré à une molécule de cétone pour donner un ion-radical $[A]^{\dot{-}}$ stabilisé par conjugaison:

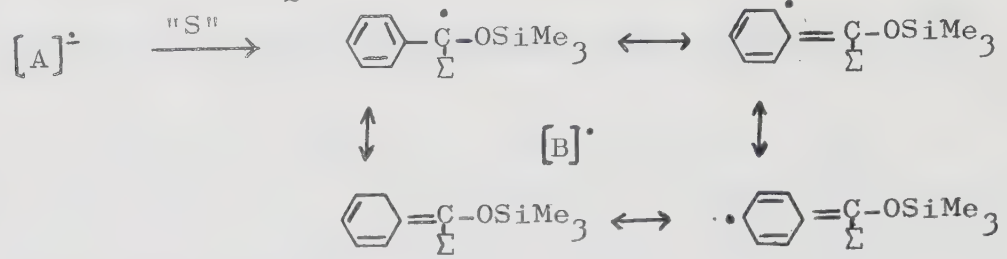


L'ion-radical peut être écrit sous une autre forme, $[A_1]^{\dot{-}}$: . Si STORK (73) et NORMANT (52) font intervenir une formule de ce type pour expliquer la réduction ou l'alkylation des cétones éthyléniques dans l'ammoniac liquide ou le HMPT, nous avons, pour notre part, toujours observé une duplication au niveau du carbone (ce qui pourrait être dû en partie à l'affinité du silicium pour l'oxygène): c'est la raison pour laquelle nous avons retenu la forme $[A]^{\dot{-}}$.

$[A]^{\dot{-}}$ pourrait fixer soit un groupe triméthylsilyle pour donner un radical O-silicié $[B]^{\bullet}$ , soit un deuxième électron pour donner un dianion $[C]^{=}$ .

## A - FORMATION ET EVOLUTION D'UN RADICAL O-SILICIE $[B]^{\cdot}$

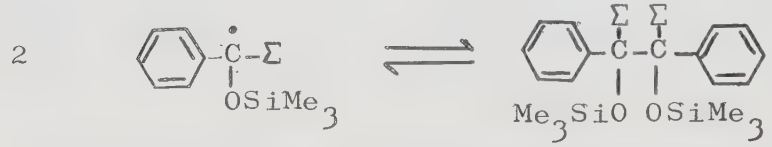
$[A]^{\cdot-}$ fixerait un groupe triméthylsilyle, le chlore s'éliminant sous forme de $MgCl_2$:



$[B]^{\cdot}$ peut subir plusieurs évolutions:

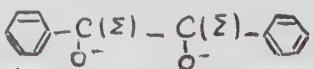
### 1 - Duplication:

Elle conduit au dérivé O-silicié du pinacol correspondant:



La duplication a lieu d'autant plus facilement que l'encombrement stérique au niveau du carbone fonctionnel est faible. On peut expliquer ainsi que la benzopinacolone et la pivalophénone ne se dupliquent pas.

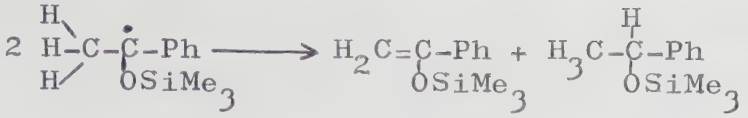
Dans le THF, il est vraisemblable que la pinacolisation a lieu selon un tel processus. Mais nous verrons que dans le HMPT, une autre interprétation peut être proposée pour expliquer cette réaction.

Remarques: Nous pourrions également supposer que c'est la duplication de l'ion-radical qui intervient d'abord, suivie de la O-silylation du dianion formé 
Mais nous avons vu que des solvants tels que le HMPT étaient peu favorables à l'existence de ces formes dimères (43)(69).

### 2 - Dismutation:

Cette évolution est en accord avec les résultats que nous avons obtenus avec diverses cétones énolisables (16).

Ainsi avec l'acétophénone :

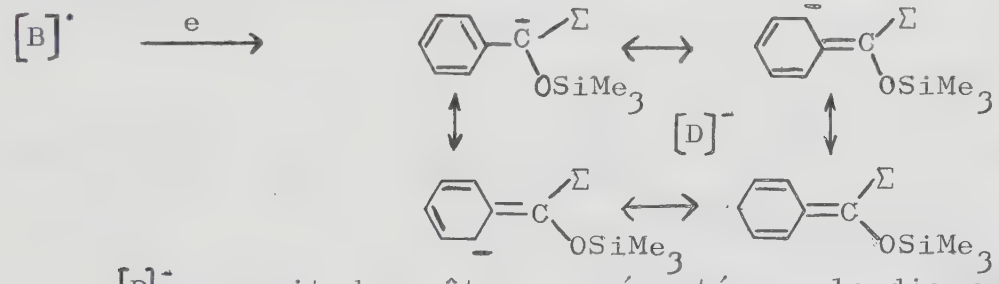


C'est par un mécanisme analogue que RUHLMANN et coll.(15) interprètent l'action du triméthylchlorosilane sur la cyclohexanone en présence de sodium.

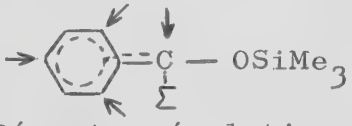
3 - Capture d'un atome d'hydrogène pris au solvant:

Cette éventualité est peu probable, NORMANT et coll.(74) ainsi que G.LEVIN, J.JAGUR, GRODZINSKI et M. SZWARC (75) ayant montré que le HMPT ou le THF cèdent plutôt l'hydrogène sous forme de $H^+$ que sous forme de $H^\bullet$.

4 - En présence de magnésium, formation d'un anion $[D]^-$ stabilisé par conjugaison:



$[D]^-$ pourrait donc être représenté par le diagramme suivant, les flèches indiquant les pôles réactifs de la molécule:



Etudions les différentes évolutions de $[D]^-$:

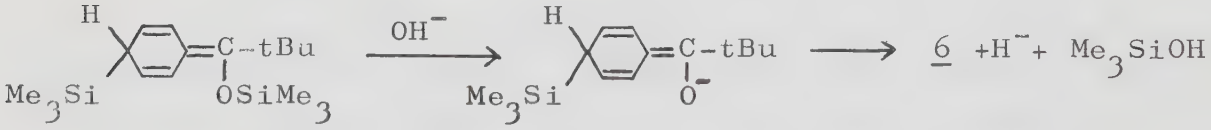
a - $[D]^-$ peut fixer un proton soit à l'hydrolyse, soit avant hydrolyse; le HMPT ou le THF cèdent, comme nous l'avons déjà mentionné, l'hydrogène sous forme de $H^+$ (74). Cette hypothèse expliquerait l'obtention des alcoxysilanes secondaires 1, 2 et 8 avant hydrolyse lorsque y=1 (même nombre de moles de cétone et de chlorosilane).

b - $[D]^-$ peut fixer un groupe triméthylsilyle en présence d'un excès de chlorosilane, au niveau des centres réactifs de la molécule, soit sur le carbone fonctionnel, soit en ortho ou para du cycle aromatique. Compte tenu de l'encombrement stérique du goupe $SiMe_3$, nous pouvons admettre que la position ortho est défavorisée, ce qui expliquerait que nous n'ayons pas mis en évidence de dérivé ortho. Il reste deux possibilités:

- La silylation porte sur le carbone benzylique et nous obtenons les alcoxysilanes tertiaires 3, 9, 27, et 28 .

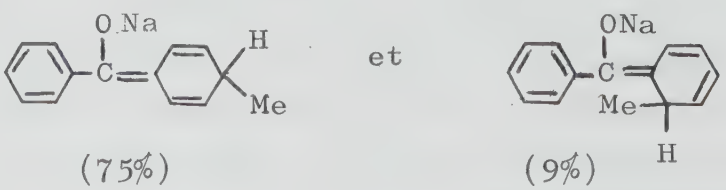
- La silylation a lieu en para du cycle (dans la TMU avec la pivalophénone, dans le THF avec la benzophénone *). Dans ce cas il se forme un intermédiaire d'addition tel que 4 dont nous allons étudier l'hydrolyse basique et la transposition thermique:

- Hydrolyse basique de 4 : le processus d'aromatisation peut s'interpéter à partir d'un anion énolate qui se réarrangerait en 6 , avec élimination d'un ion-hydrure:



$H^-$ réagirait sur l'eau pour donner de l'hydrogène que nous avons effectivement mis en évidence lors de l'hydrolyse basique.

SCHENCK et MATTHIAS, (76 ) reprenant avec la benzophénone les travaux déjà signalés de SCHLENK et BERGMANN (40 ), ont mis en évidence des intermédiaires de structure énolique du même type :



(75%) et (9%)

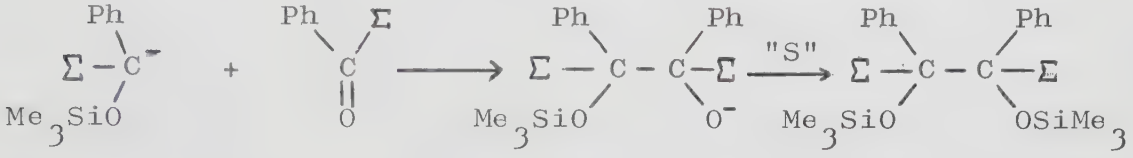
---

* Lorsque l'encombrement stérique du trialkylchlorosilane ($Et_3SiCl$ ou $Pr_3SiCl$) augmente, la C-silylation de la pivalophénone a lieu en para même dans le HMPT .

De tels intermédiaires expliquent fort bien l'obtention d'une cétone para ou orthométhylée.

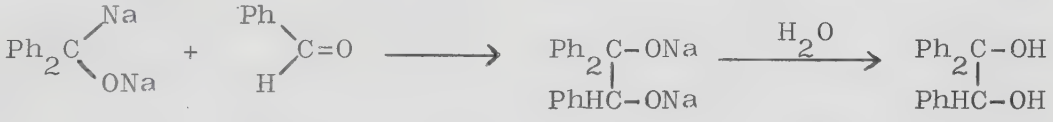
- Transposition thermique : l'aromatisation, par chauffage du milieu réactionnel, peut s'interpréter par un transfert 1-5 d'hydrogène (77)(78).

c - $[D]^-$ pourrait réagir sur une nouvelle molécule de cétone et conduire au dérivé O-silicié des pinacols.




Comme nous le verrons plus loin, le HMPT favorise la formation des anions à partir de l'ion-radical; il est donc possible que dans ce solvant nous puissions interpréter la pinacolisation par le processus ci-dessus, plutôt que par la duplication du radical O-silicié $[B]^{\cdot}$ .

C'est d'ailleurs par une réaction de ce type que J.P. HAMRICK, J.R. et C.R. HAUSER (79) condensent le dérivé sodé de la benzophénone sur le benzaldéhyde :




Remarque : Les différentes évolutions sont concurrentielles; la prédominence de l'une par rapport à l'autre dépend de plusieurs facteurs (solvants et température en particulier) dont nous préciserons plus loin le rôle.

## B - FORMATION ET EVOLUTION D'UN DIANION $[C]^=$ :

Comme $[B]^{\cdot}$ , $[C]^=$ est stabilisé par conjugaison. $[C]^=$ évoluerait selon deux possibilités; il pourrait :

1°) Subir à la fois une O-etC-silylation, cette dernière pouvant porter soit sur le carbone fonctionnel, soit en ortho ou para du cycle.

2°) La O-silylation intervenant seule, $[C]^-$ conduirait à l'anion $[D]^-$ dont nous avons déjà envisagé les évolutions possibles.

Pour expliquer la réduction des cétones α-éthyléniques, H. NORMANT et coll. (52) repoussent l'éventualité de la formation d'un dianion. Par contre P.J.HAMRICK et C.R. HAUSER (79) la retiennent dans le cas des réductions de cétones de type Ar-CH=CH-C(=O)- par le potassium dans l'ammoniac liquide. Pour notre part la grande aptitude à la silylation que possèdent les anions $RO^-$ dans les solvants polaires (34) [Ce qui expliquerait, au moins en partie, la facilité de synthèse des alcoxysilanes à partir des alcools même dans le cas d'alcools tertiaires aromatiques] nous incite à penser que la O-silylation, très rapide, de l'ion-radical est favorisée par rapport à la formation du dianion.

De toute façon, un intermédiaire radical O-silicié ou un intermédiaire dianion, conduisant tous deux à la formation d'un anion O-silicié, permettent d'interpréter indifféremment l'ensemble de nos réactions tout au moins lorsque nous opérons dans le HMPT. En dehors de la silylation réductrice des alcools et des éthers où la formation d'un dianion est beaucoup plus vraisemblable, nous ne retiendrons plus, pour interpréter nos réactions, que l'intermédiaire: radical O-silicié.

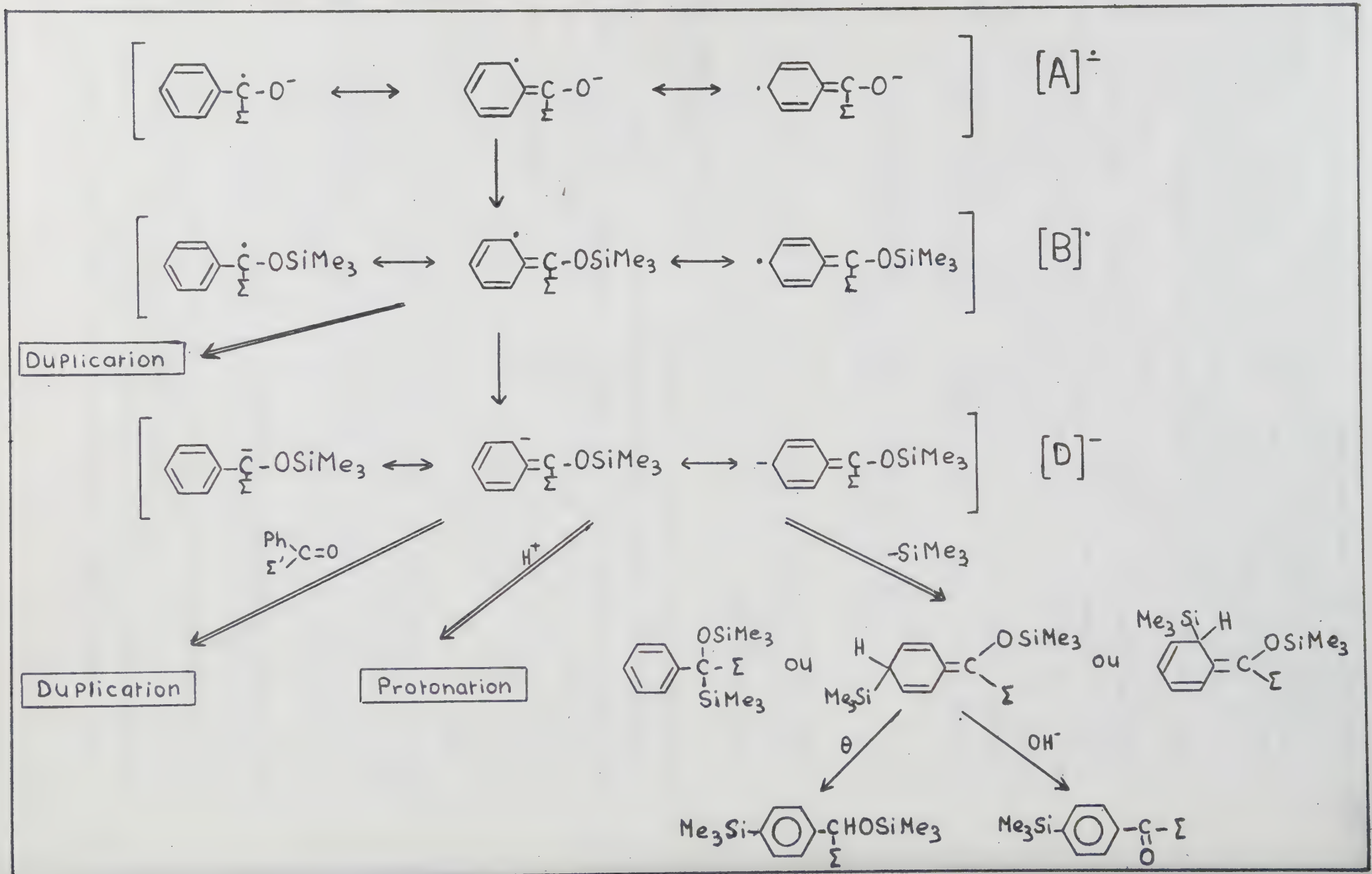
Le tableau IX résume les différentes évolutions possibles de l'ion-radical initial avec passage par le radical O-silicié intermédiaire.

## II - ORIENTATION DE LA REACTION: INFLUENCE DU SOLVANT ET DE LA TEMPERATURE

Ces deux facteurs influencent considérablement le déroulement de nos réactions; ansi :

- Le HMPT et la TMU favorisent la C-silylation au détriment de la pinacolisation.
- Lorsque la C-silylation a lieu, la TMU et le THF orientent la réaction vers la parasilylation.

TABLEAU IX - Evolution de l'ion radical par l'intermédiaire du radical O-Silicié.



- Enfin, une élévation de température dans le HMPT rend possible la C-silylation du benzaldéhyde ou de l'acétophénone. Elle favorise en outre la parasilylation.

Nous étudierons successivement ces trois questions.

## A - RÔLE DU HMPT ET DE LA TMU DANS LA C-SILYLATION

Dans le benzène ou le THF à froid, la benzophénone conduit, en présence de magnésium et de triméthylchlorosilane, essentiellement au dérivé O-silicié du benzopinacol. Avec cette même cétone dans le HMPT ou la TMU, même à température ambiante, la réaction principale est la C-silylation et le pourcentage de pinacolisation est faible. On peut donc penser que lors de l'évolution du radical O-silicié, $[B]^{\cdot}$, le HMPT ou la TMU favorisent la formation de l'anion $[D]^{-}$, rendant ainsi la C-silylation possible. Le passage de $[A]^{\cdot-}$ à $[D]^{-}$ se fait par transfert d'un électron du magnésium au radical. Or plusieurs auteurs (80) (59) admettent, dans le cas des métaux alcalins, que le HMPT et la TMU facilitent un tel transfert. On peut penser qu'il en est de même avec le magnésium.

Dans le THF, le transfert d'électrons du magnésium à l'ion-radical étant beaucoup moins probable, la formation de $[D]^{-}$ est rendue plus difficile et la duplication est prépondérante.

## B - PARASILYLATION DANS LA TMU OU LE THF

Dans ces solvants, la C-silylation, quand elle a lieu, intervient en para du noyau aromatique et non au niveau du carbone benzylique comme dans le HMPT.

Il faut signaler que les alcoxysilanes secondaires parasilylsubstitués obtenus ne résultent pas d'une transposition des alcoxysilanes tertiaires correspondants, par chauffage des premiers dans le HMPT en présence de $MgCl_2$.

Dans le milieu réactionnel, les anions $[D]^{-}$ et les cations $Mg^{++}$ peuvent exister soit sous forme d'ions libres, soit sous forme d'ions associés. Lorsque la constante diélectrique, $\varepsilon$, du solvant est supérieure à 40, les ions sont libres. Lorsqu'une solution a un $\varepsilon$ de l'ordre de 20 à 30, la proportion d'ions libres et d'ions associés varie beaucoup avec la nature de

l'électrolyte (71). Dans le HMPT dont la constante diélectrique est de 30 à 25°C, les ions devraient donc être associés. Or il a été montré que, dans ce solvant, les ions sont libres (ou sous forme de paires d'ions très lâches apparentées aux ions libres (83)). SZWARC (82) attribue ce phénomène au pouvoir solvatant du HMPT (solvatation des cations).

Dans la TMU, ($\varepsilon$=23 à 20° (59)), et dans le THF, ($\varepsilon$=7,4 à 25° (84)) les ions seraient essentiellement sous forme de paires d'ions d'autant plus que le pouvoir solvatant de ces deux solvants est plus faible que celui du HMPT.

Il en résulte que dans le HMPT, les anions $[D]^-$ seraient libres et donc beaucoup moins volumineux que les paires d'ions, (dans lesquelles le cation est solvaté), existant dans la TMU ou le THF. C'est la raison pour laquelle, l'effet stérique jouant moins, la silylation pourrait s'effectuer, dans le HMPT, sur le carbone benzylique plus réactif. Au contraire, dans la TMU ou le THF, c'est la position para, plus dégagée, qui subirait préférentiellement la C-silylation.

Ce phénomène est particulièrement remarquable avec la pivalophénone où le simple choix du solvant permet d'orienter quantitativement la C-silylation soit vers le carbone fonctionnel (HMPT) soit en para du cycle (TMU).

## C - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

1°) La C-silylation du benzaldéhyde et de l'acétophénone n'a lieu qu'à température suffisamment élevée (90°); à température plus basse la duplication prédomine. En outre, nous avons vérifié que lorsque les pinacolates 25 et 26 étaient formés, ils ne se scindaient pas, même à 90°, comme le fait 7 , pour donner les alcoxysilanes correspondants 27 et 29 . (Dans ces conditions 25 est réduit en bis(triméthylsilyl)-1-2 diphényl-1-2-éthane et 26 reste inchangé).

Il est vraisemblable que ces deux réactions concurrentes ont des énergies d'activation, et par suite des constantes de vitesse différentes: à 50° la réaction de duplication serait plus rapide que la réaction de C-silylation. Par contre à 80-90°, il

se produirait une inversion dans les constantes de vitesse, ce qui rendrait la seconde plus rapide que la première.

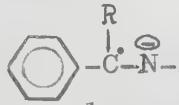
2°) Nous avons remarqué également que la température favorisait la parasilylation. Ainsi à 45°C, dans la TMU nous obtenons environ 50% seulement d'alcoxysilane parasilicié 5, à côté de 50% de 3, silicié sur le carbone benzylique, alors que, à 90°, 5 est exempt de 3. Or, la constante diélectrique des solvants polaires diminue avec la température ($\varepsilon$=30,54 D à 20° et 24, 9 D à 50° (85) pour le HMPT par exemple ): à chaud les paires d'ions se formeraient donc plus facilement qu'à froid et la parasilylation serait favorisée.

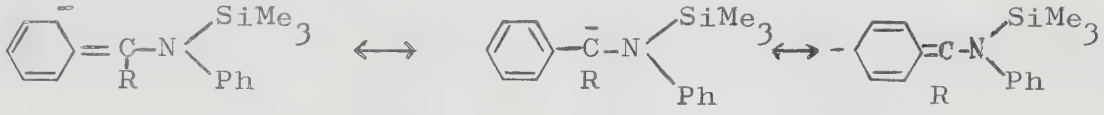
# C H A P I T R E - III -

## SILYLATION DES IMINES ET DES NITRILES

Nous traiterons d'abord la silylation des imines car ce problème est simple et tout à fait semblable à celui de la silylation des cétones. La silylation des nitriles sera ensuite envisagée.

### I - SILYLATION DES IMINES

L'ion-radical  (R=H,Me) stabilisé par conjugaison *, donnerait donc le radical N-silicié de type [B] puis l'anion correspondant de type [D], soit $[D_1]^-$, représenté par:



Comme avec les cétones et suivant l'encombrement stérique au niveau du carbone benzylique, la silylation pourrait avoir lieu soit sur ce carbone (R=H) soit en para du noyau (R=Me). Avec la N-Phénylméthylphénylcétimine la silylation a lieu en para même dans le HMPT.

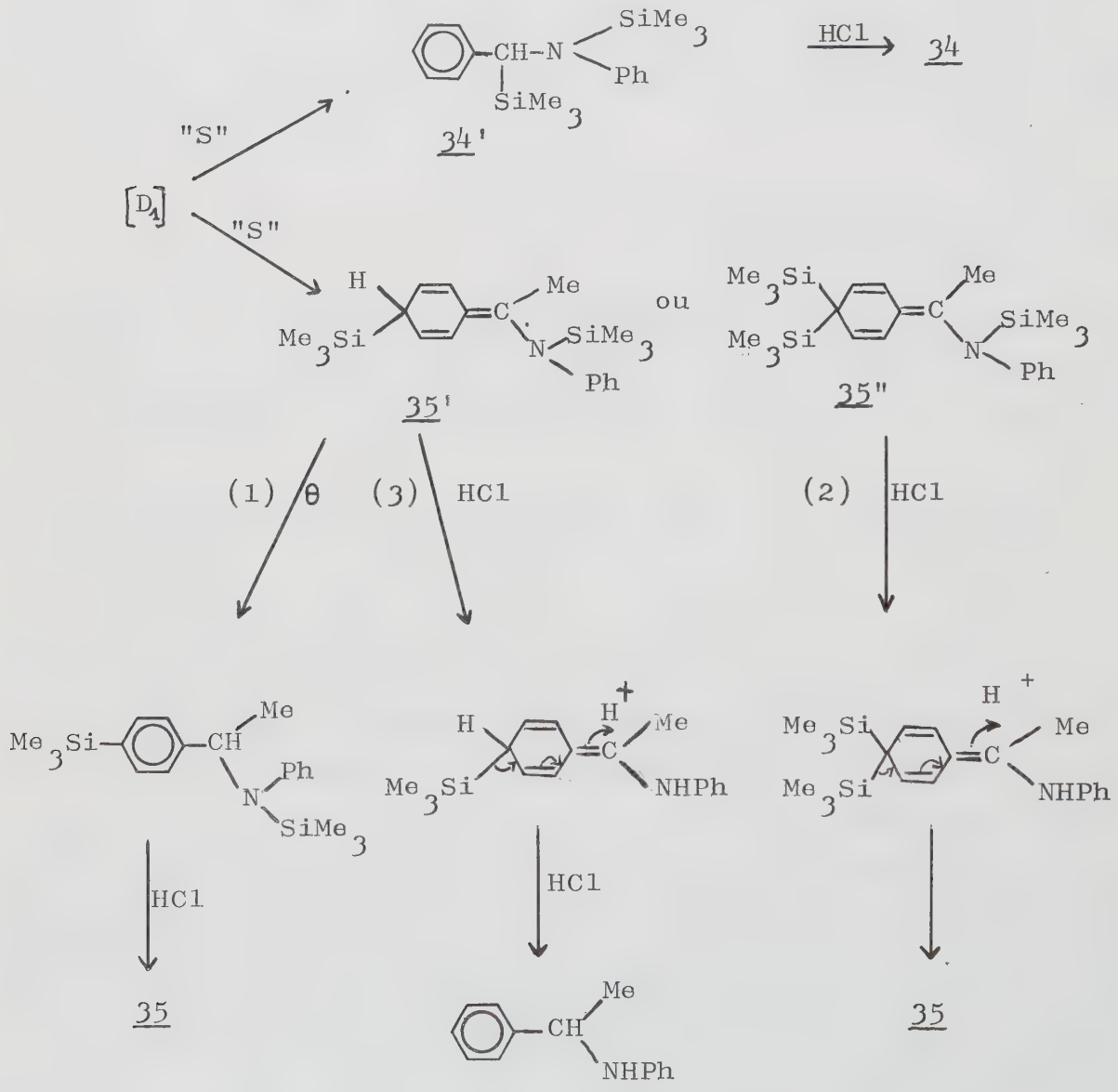
- Par hydrolyse acide, après rupture de la liaison N-Si, 34' conduirait au chlorhydrate de l'amine 34.(voir schéma p.74)
- L'évolution de 35' est analogue à celle de l'énoxysilane 4 : par chauffage du milieu réactionnel 35' pourrait se transposer en l'amine N-siliciée correspondante qui par hydrolyse acide donnerait le chlorhydrate de 35 (schéma (1)).
- 35 peut également résulter de l'hydrolyse acide de 35" où l'une des liaisons C-Si en position biallylique serait scindée (schéma (2)). Cette question sera précisée à propos

---

* Lors de la réduction d'imines par le sodium dans le HMPT LARCHEVEQUE (56) suppose l'intervention de radicaux.

de l'évolution en milieu acide des énamines dérivées des nitriles (cfp94). Il est à remarquer que si 35' existait dans le milieu réactionnel au moment de l'hydrolyse acide, elle conduirait par suite de la scission de la liaison C-Si en position biallylique à une amine non siliciée (schéma (3)).

35 peut donc provenir soit de l'énamine monosiliciée par aromatisation thermique, soit de l'énamine disiliciée qui subit une désilylation en milieu acide:

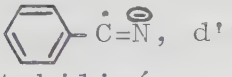


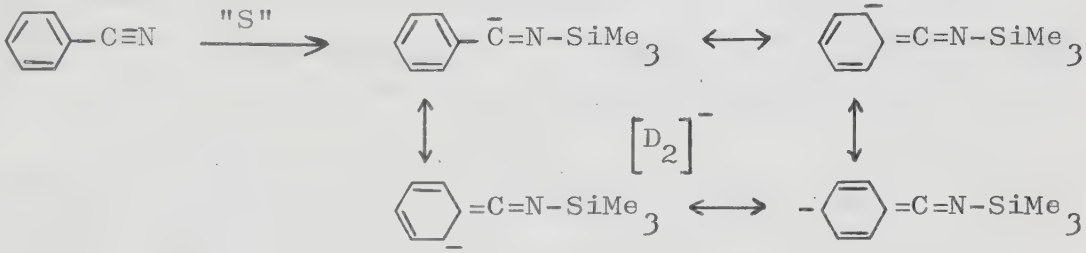
## II - SILYLATION DES NITRILES :

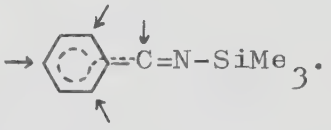
Nous proposerons successivement une interprétation pour l'addition de 4, 6 ou 8 groupes $SiMe_3$. Pour expliquer la première (addition de 4 $SiMe_3$) nous raisonnerons sur le benzonitrile, les résultats pouvant être extrapolés aux naphtonitriles -1 et -2. Pour les silylations ultérieures, chaque cas particulier sera envisagé.

### A - ADDITION DE 4 GROUPES $SiMe_3$

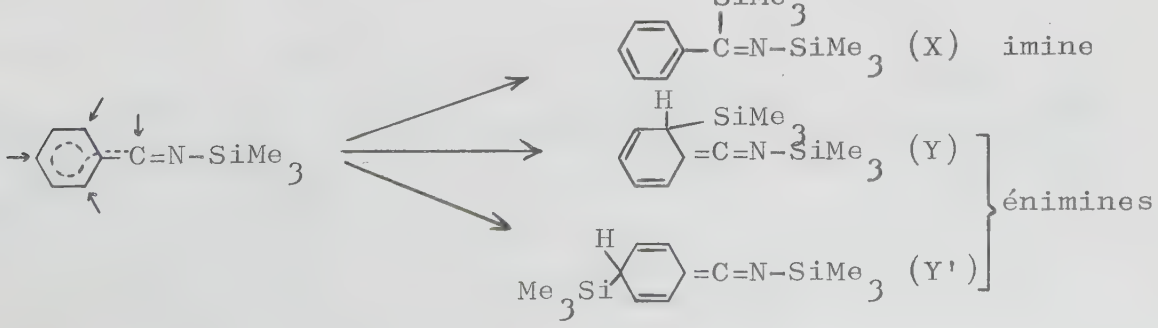
#### 1 - Fixation de deux groupes $SiMe_3$ : formes imines et énimine

Comme précédemment, nous supposerons successivement la formation, dans nos conditions opératoires, d'un ion-radical :  , d'un radical et enfin d'un anion N-silicié de type $[D_2]^-$ stabilisés par conjugaison :



$[D_2]^-$ pourrait être représenté par le diagramme :  .

$[D_2]^-$ serait susceptible de fixer un deuxième groupe triméthylsilyle pour donner soit l'imine siliciée X, soit l'une ou l'autre des énimines Y et Y', soit encore le mélange des deux formes selon que le groupe $SiMe_3$ se fixe sur le carbone fonctionnel, en ortho ou en para du cycle :



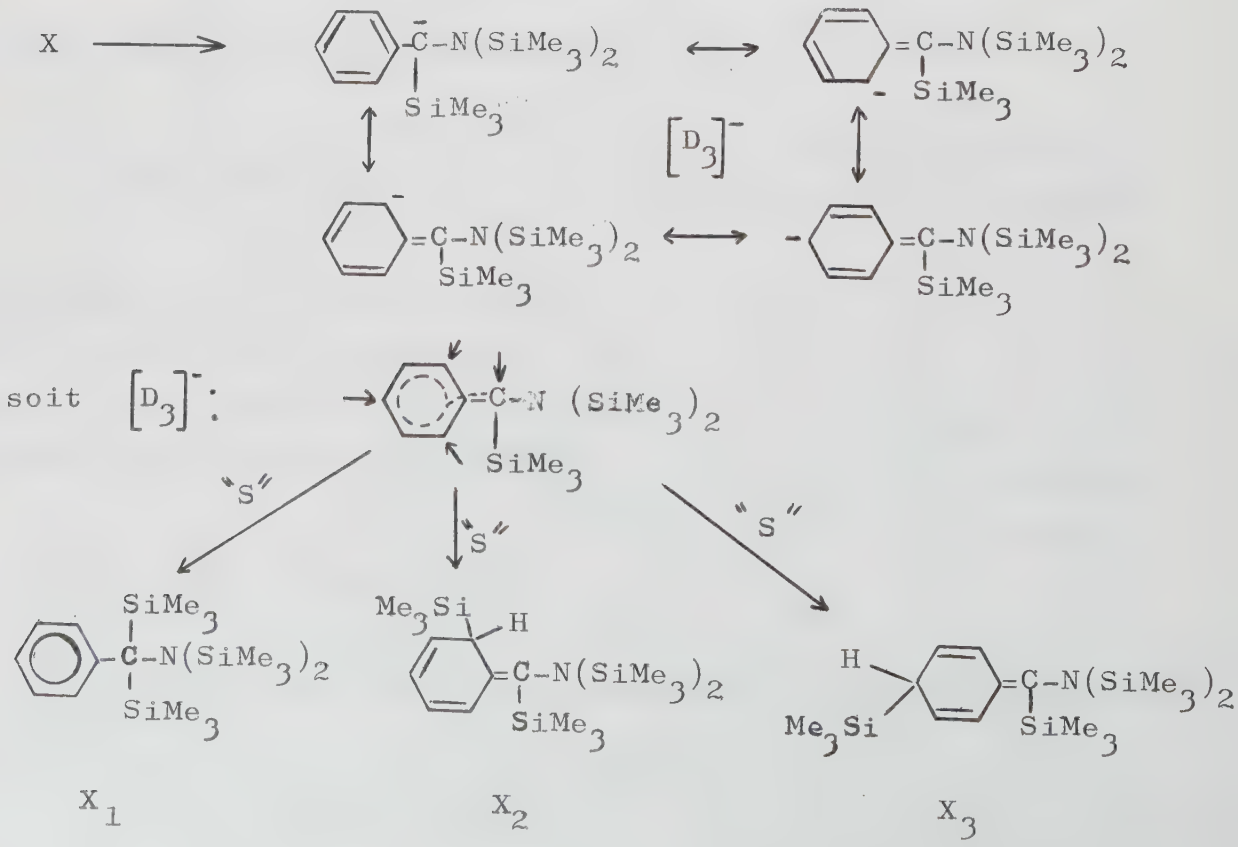
Quelles que soient les conditions opératoires, nous n'avons jamais réussi à isoler ces composés disiliciés: nous fixons toujours d'emblée quatre groupes $SiMe_3$ sur chacun des nitriles. Lorsque nous utilisons un défaut de chlorosilane par rapport au nitrile engagé, nous obtenons le dérivé tétrasilicié et nous récupérons l'excès de nitrile qui n'a pas réagi.

## 2 - Fixation de quatre groupes $SiMe_3$ :

Nous étudierons successivement l'évolution de la forme imine et des formes énimines.

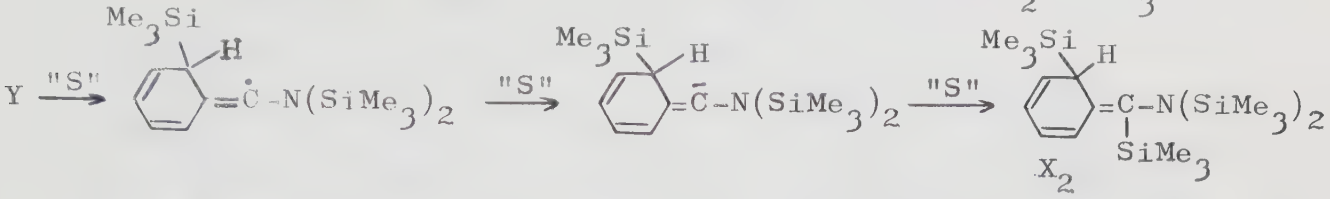
### a - Evolution de la forme imine, X :

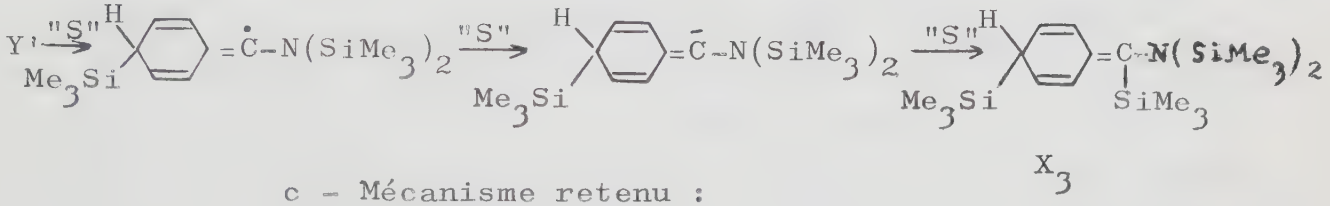
X réagirait comme les imines étudiées précédemment: en présence de magnésium, X donnerait un ion-radical puis par N-silylation, un radical et enfin un anion $[D_3]^-$ stabilisés par conjugaison. La silylation de cet anion soit au niveau du carbone fonctionnel, soit en ortho ou para du cycle conduirait respectivement à une amine $X_1$ ou deux énamines $X_2$ et $X_3$; les schémas réactionnels seraient les suivants:



b - Evolution des formes énimines Y et Y' .

De la même façon, les anions N-disiliciés formés à partir de Y et Y' conduiraient aux mêmes énimines $X_2$ et $X_3$ :





c - Mécanisme retenu :

Les formes énimines Y et Y' conduiraient donc exclusivement à des énamines alors que la forme imine X supposerait également l'obtention d'amine $X_1$ que nous n'avons jamais isolée. Ce n'est toutefois pas un argument suffisant pour rejeter l'intermédiaire imine, la gène stérique au niveau du carbone benzylique étant peu favorable à la formation de l'amine.

Un intermédiaire de type imine ou énimine peut donc expliquer indifféremment la formation des énamines.

d - Applications :

Avec le benzonitrile, la silylation a lieu sur le carbone en position-4 (énamine de type $X_3$): ceci peut s'expliquer par la stabilité plus grande de la forme paraquinonique que de la forme orthoquinonique. En outre, cette position est stériquement favorisée. Il en serait de même pour le naphtonitrile -1.

Nous proposerons plus loin une interprétation pour la formation du composé 37 gem-disilicié.

Avec le naphtonitrile -2, la silylation se fait en ortho de la fonction (structure type $X_2$) ; elle ne peut avoir lieu en para.

## B - ADDITION DE SIX GROUPES $SiMe_3$

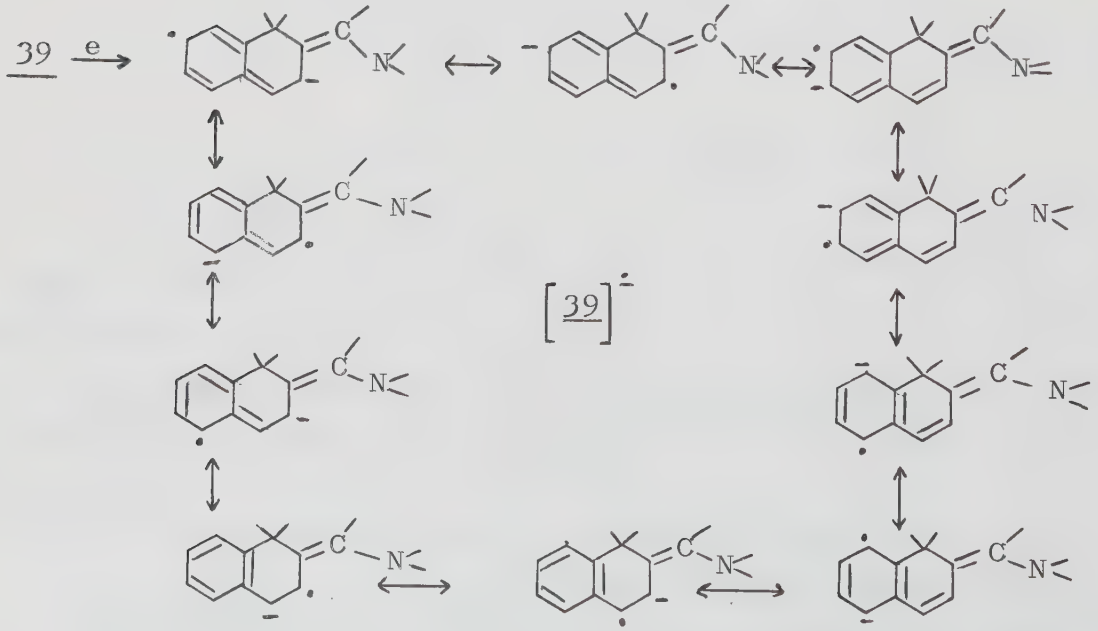
La fonction énamine n'est pas concernée dans cette silylation, vraisemblablement pour des raisons stériques.

### 1 - Silylation de 38 et 39: obtention de 43 et 44

Dans le cas de 39, il s'agit de l'addition de deux groupes $Me_3Si$ à une double liaison conjuguée de type styrène (4), (6). 44 se forme en très faible quantité, d'une part pour des raisons stériques mais également pour des raisons électroniques: en effet, dans 44 la fonction énamine n'est plus conjuguée avec le noyau aromatique: ce composé est donc peu stable.

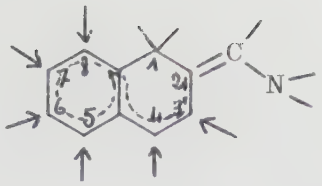
La silylation de 38 serait une silylation en 1-2 d'un système diénique ce qui n'est pas très courant mais qui s'expliquerait par le fait que la position 4 est extrêmement encombrée. WEYENBERG (61) a également observé la possibilité de silylation en 1-2 du butadiène.

### 2 - Silylation de 39: formation de 45



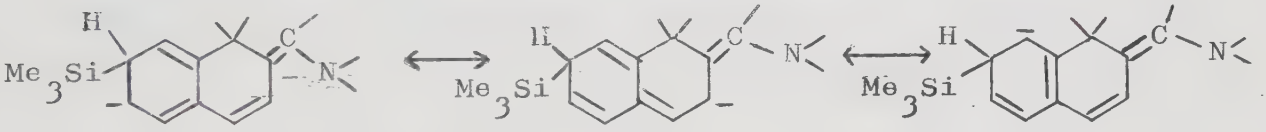

Nous n'avons représenté ici que le squelette de la molécule.

soit $[39]^{\cdot-}$ :

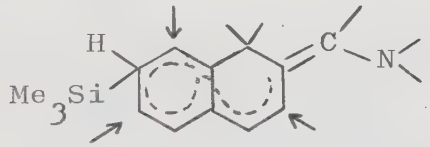


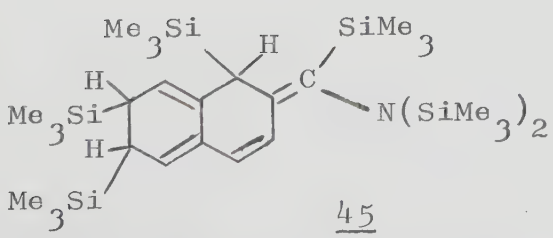
Par analogie avec les travaux de A.D. PETROV et T.I. CHERNYSHEVA (86),(87), de D.R. WEYENBERG et coll. (60),( 4), de L. BIRKOFER et coll.( 5) et avec ceux effectués dans notre laboratoire ( 6 ) portant sur la silylation du naphtalène, nous pouvons supposer qu'en présence de magnésium, dans l'HMPT, 39 donnerait un ion-radical $[39]^{\cdot-}$ stabilisé par conjugaison:

En présence de triméthylchlorosilane et de magnésium, cet ion-radical fixerait un groupe triméthylsilyle. Il est vraisemblable que la position -3, très encombrée du fait de la présence en -2 d'un groupe très volumineux, ainsi que les sommets péri * subiront la silylation beaucoup moins facilement que les positions -6 et -7 plus dégagées stériquement:



soit $[D_5]^-$





45

---

* D'une façon générale nous avons éliminé les possibilités de disilylation des positions péri comme nous l'avions fait au cours de précédents travaux ( 6 ).

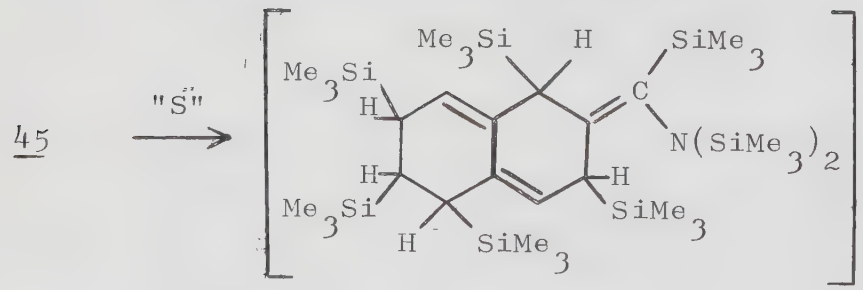
Supposons par exemple que la silylation débute en -7 : en présence de magnésium, le radical obtenu donnera un nouvel anion $[D_5]^-$ ; celui-ci fixant à son tour un deuxième groupe triméthylsilyle donnera 45.

Comme précédemment, nous supposerons que pour des raisons stériques la silylation n'a pas lieu (ou est faible) en position -3 ainsi qu'en position -8. Remarquons en outre que l'énamine obtenue est le plus stable des isomères possibles.

En supposant une première silylation en -6 nous aboutirons aux mêmes conclusions.

## C - FIXATION DE 8 GROUPES $SiMe_3$ ; SILYLATION DE 45

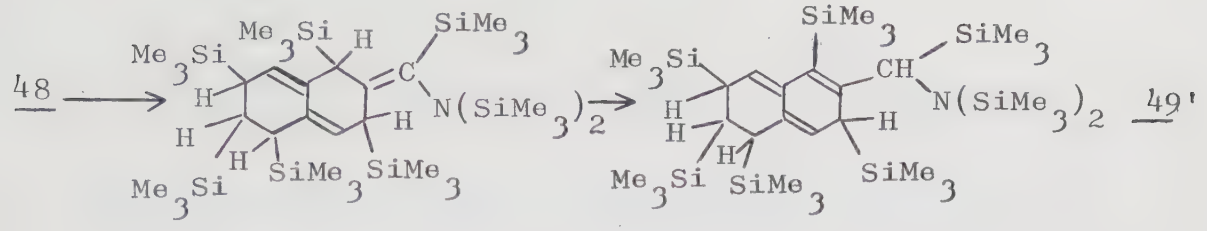
Comme dans les autres cas, nous supposerons qu'il y a addition de deux groupes triméthylsilyles aux extrêmités d'un système conjugué : la silylation des carbones -3 et -5 conduirait ainsi à une énamine 48 :

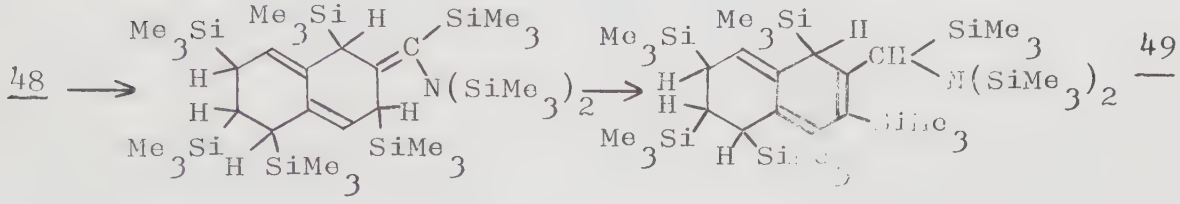



48

Il est probable que 48, peu stable du fait de la non conjugaison de la fonction énamine avec les doubles liaisons

du cycle, s'isomérise pour donner 49 ou 49'



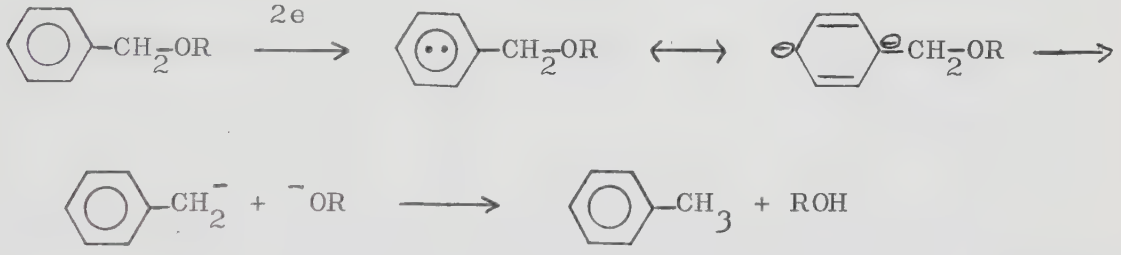


Il y aurait transfert du proton biallylique du carbone-1 ou -3 du cycle, au carbone fonctionnel, la double liaison exocyclique devenant intracyclique.

# C H A P I T R E - IV -

## SILYLATION REDUCTRICE DE DIFFERENTES FONCTIONS ALLYLIQUES ET BENZYLIQUES

L'étude de la réduction des éthers-oxydes soit par Na/HMPT, soit par Li/THF, a conduit T. CUVIGNY et H. NORMANT (54) d'une part et J.J. EISCH (88) d'autre part, à proposer pour interpréter ces réactions un mécanisme supposant la formation d'un dianion. Ce dernier se scinderait ensuite en deux anions d'autant plus facilement que l'un d'entre eux est stabilisé par conjugaison. Les deux anions fixeraient ensuite un proton pour donner, l'un le carbure, l'autre l'alcool correspondants:



L'analogie de nos résultats avec ceux de ces auteurs nous a fait supposer que nos réactions se déroulaient vraisemblablement selon un mécanisme comparable. Mais celui-ci doit être précisé afin de permettre l'interprétation, à la fois de l'influence des groupes $SiMe_3$ situés en $\alpha$ de la fonction alcoxysilane (les alcoxysilanes $\alpha$-siliciés étant seuls susceptibles d'être réduits sans catalyseur) et éventuellement le rôle du catalyseur.

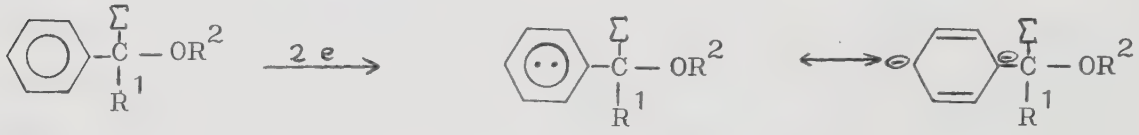
Nous étudierons successivement la formation et la scission du dianion puis les facteurs dont dépend la scission.

## I-FORMATION ET SCISSION DU DIANION.

Comme nous n'avons jamais mis en évidence,au cours de ces réactions,des produits de duplication (bibenzile et biallyle )au moins en quantité notable,nous supposons la formation d'un dianion plutôt que celle d'un radical silicié.

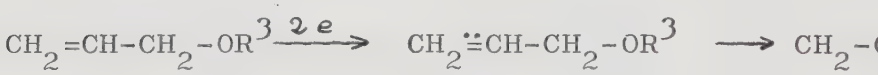
Deux électrons,cédés simultanément ou successivement par le magnésium,seraient transférés à la molécule en donnant les dianions correspondants:

-avec les alcools,alcoxysilanes ou éthers benzyliques:



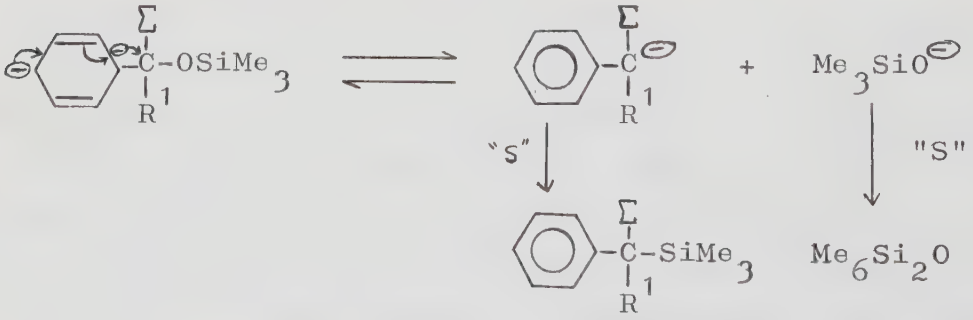
$\Sigma$ =H,Ph; $R^1$=H,$SiMe_3$; $R^2$=H,$SiMe_3$,Me,Ph,$CH_2$=CH-$CH_2$

-avec les alcools,alcoxysilanes ou éthers allyliques:



$R^3$=H,$SiMe_3$,Ph

Les dianions seraient ensuite scindés en deux anions qui subiraient une silylation.Ainsi par exemple :



Les réactions de scission seraient réversibles:en conséquence tout facteur ayant tendance à stabiliser le carbanion déplacerait l'équilibre vers la droite en faveur de la scission et par la suite en faveur de la C-sylilation.

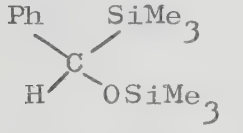
## II - FACTEURS FAVORISANT LA SCISSION

### A - RÔLE DES GROUPES $SiMe_3$ EN α DE LA FONCTION:

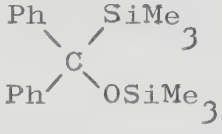
Comme nous l'avons déjà souligné, la condition nécessaire pour que la réduction ait lieu est que les alcoxysilanes et les éthers soient benzyliques ou allyliques et ainsi susceptibles de donner des anions stabilisés par conjugaison; mais en outre, parmi eux, seuls les composés α-siliciés (9, 27 et 29) sont réduits sans catalyseur: dans ce cas la stabilisation de l'anion serait particulièrement importante et il semble que ce phénomène soit lié à la présence des groupes $SiMe_3$ en α de la fonction. Or plusieurs auteurs ont montré que les groupes triméthylsilyles stabilisaient les carbanions: pour D. SEYFERTH et coll. (89) cette stabilisation serait seulement due à l'effet stérique du groupe. Par la suite H. SCHMIDBAUR et N. MALISCH(90) ont démontré que le modèle de l'interaction (d-p)π dans(C - Si) était celui qui expliquerait le mieux la stabilisation de ces carbanions.

Il est donc vraisemblable, pour des raisons stériques et éléctroniques, que les carbanions benzyliques α-siliciés sont suffisamment stables pour déplacer l'équilibre en faveur de la scission.

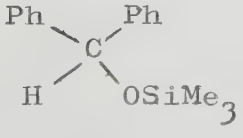
Dans cette hypothèse, nos résultats semblent en outre montrer que les groupes triméthylsilyles ont un effet stabilisant supérieur à celui d'un groupe phényle; en effet:



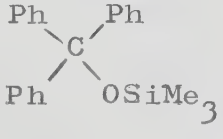

et




sont réduits sans catalyseur alors qu'avec :



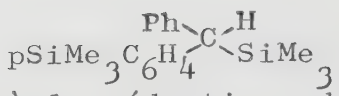

et




un catalyseur est nécessaire.

Remarque: Même lorsque le groupe $SiMe_3$ est situé en para du cycle, l'effet de stabilisation semble intervenir. En effet, par silylation de la benzophénone dans le THF, le produit de C-silyla-

tion est :



I3

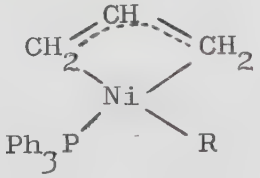
Or I3 correspond à la réduction, dans le milieu réactionnel, de l'alcoxysilane non isolé IO : dans nos conditions expérimentales, cette réduction a lieu sans catalyseur.

## B - RÔLE DU CATALYSEUR :

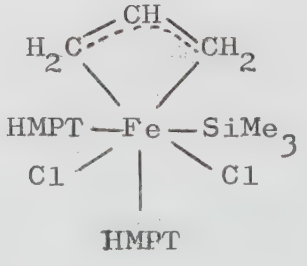
Compte tenu des considérations précédentes, il est vraisemblable que le catalyseur intervient pour donner avec le carbanion un complexe plus stable que l'anion lui-même, favorisant ainsi la scission.

Du point de vue du mécanisme, nous pourrions comparer notre réaction à la réduction des alcools allyliques par les organomagnésiens réalisée par H. FELKIN et coll. (91):

Une telle réaction est catalysée par des complexes des métaux de transition, par exemple le nickel. Pour interpréter ses résultats, H. FELKIN suppose l'intervention d'un intermédiaire où l'atome métallique serait substitué par différents ligandes de façon à satisfaire à la règle des I8 électrons (92):



Dans notre cas, nous pourrions ainsi supposer à partir de l'anion allylique (ou benzylique) et du catalyseur la formation d'un complexe intermédiaire qui pourrait par exemple être schématisé comme suit:



Une telle structure ne constitue évidemment qu'une simple hypothèse destinée à donner une image du phénomène mais elle permet de rattacher notre réaction au mécanisme général de catalyse par les complexes des métaux de transition.

Dans les réactions de FELKIN, l'évolution du complexe conduit à la formation d'une liaison C-C. Dans notre cas elle conduirait à la création d'une liaison Si-C.

Le modèle de l'ion radical évoluant vers un radical (C- ou N-) silicié ou vers un dianion, permet d'interpréter d'une manière homogène l'ensemble de nos réactions de silylation: c'est la raison pour laquelle nous l'avons retenu. Toutefois, l'origine de l'ion radical n'a pu être élucidée: en effet, compte tenu des solvants utilisés et des composés étudiés, supposer que la réaction est effectuée par métallation de la fonction par le magnésium ou à partir d'un organomagnésien silicié intermédiaire, conduit aux mêmes conclusions.

Il n'est pas impossible qu'à la faveur d'un développement ultérieur de ce travail d'autres modèles puissent être envisagés.

# C H A P I T R E - V -

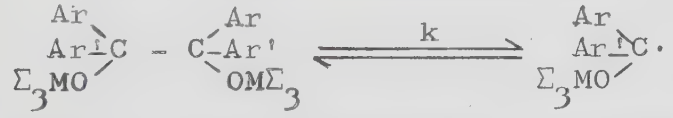
## PROPRIETES DES PRODUITS PREPARES

Parmi les nombreuses propriétés étudiées, nous ne traiterons ici que celles qui nous ont paru justifier une discussion, c'est à dire, essentiellement, la scission C-C des pinacolates O-siliciés en l'absence ou en présence d'antagonistes, le traitement acide des énamines et la formation de l'énamine gem C-disiliciée dérivée du benzonitrile.

### I - SCISSION C-C DES PINACOLATES O-SILICIES

#### A - SCISSION EN L'ABSENCE D'ANTAGONISTE- FORMATION DE RADICAUX LIBRES

Les dérivés O-siliciés des pinacols se dissocient en radicaux libres selon l'équilibre :



Ar et Ar' groupes aromatiques; M=Si,Ge; Σ=Me,Et,Pr,Ph.

Deux facteurs, stérique et électronique, conditionnent essentiellement la formation et les caractéristiques des radicaux libres.

##### 1 - Facteur stérique :

La molécule d'un pinacolate O-silicié est stériquement encombrée; de ce fait, la scission de la molécule en deux radicaux conduit à un abaissement du niveau d'énergie du système, abaissement d'autant plus important que les différents substituants sont plus volumineux: on observe en effet que la tempéra-

ture de scission diminue quand la taille des substituants augmente. Ainsi dans la série des dérivés de la benzophénone, le taux de scission est suffisant pour que la coloration apparaisse dans un solvant pour $\Sigma$=Me vers 80°C mais à 60°C seulement pour $\Sigma$=Et. Dans la même série nous pouvons également apprécier qualitativement l'influence de la taille du métal M sur la facilité de scission en comparant les températures de scission (mesurées sur des produits purs et non plus dans des solvants) des homologues siliciés et germaniés: le germanium ayant une taille légèrement supérieure à celle du silicium, 24 se dissocie à une température inférieure à 7 (120°C pour 24 et 160° pour 7). Les substituants Ar' ayant en outre une influence électronique nous les comparerons essentiellement sous cet aspect.

## 2 - Facteur électronique :

### a - Formation des radicaux libres:

A une température donnée et pour un même nombre de moles de produit, la proportion de radicaux formés semble liée au degré de conjugaison du système aromatique: ainsi à 160° et pour $\Sigma$=Me le signal en RPE est beaucoup plus intense pour Ar'=naphtyl-2 que pour Ar'=Ph : une même énergie thermique apportée au système permet de dissocier beaucoup plus de molécules dans le cas de 19 que dans le cas de 7. Nous pouvions nous demander si l'atome de silicium participait à la délocalisation de l'électron: dans cette hypothèse, les structures fines des spectres RPE de 7 et 16, comportant des groupements différents liés au silicium, respectivement Me et Ph, auraient dû être différentes. Or elles sont identiques: il semble donc que l'atome d'oxygène, entre l'atome de carbone fonctionnel et l'atome de silicium, exclue la participation de ce dernier à la stabilisation du radical.

Remarque: D'après R.R. McINTOSH et J.S. WAN (92), la réaction thermique de la benzophénone sur le triphénylsilane à 127° produit un spectre RPE qui peut être interprété comme étant dû au radical $Ph_2\dot{C}OSiPh_3$. Par chauffage de 16 nous obtenons également ce radical. Cependant les spectres de RPE enregistrés dans les deux cas dans des conditions différentes sont difficilement comparables.

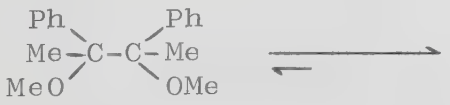
b - Couleur des radicaux libres

La couleur des radicaux libres est liée à la nature des substituants Ar' : dans les spectres d'absorption des radicaux formés, nous constatons un déplacement bathochrome du spectre d'absorption en fonction du degré de conjugaison des noyaux aromatiques, du moins lorsque les interférences stériques peuvent être considérées comme semblables. Ainsi pour Ar=Ph, les radicaux libres sont rouges ($\lambda$max=5600 Å) lorsque Ar'=Ph, verts lorsque Ar'=naphtyl-2, bleus lorsque Ar'=naphtyl-1 et lilas lorsque Ar'=phényl-4-phényl. Comme leur structure fine, la couleur des radicaux n'est pas influencée par la nature des substituants $\Sigma$. Ainsi tous les radicaux issus des dérivés de benzophénone sont rouges quel que soit $\Sigma$. Même en série purement carbonée plusieurs auteurs ont observé que le tétraphényl-1-1,2-2 phénoxy-1,2 éthane conduisait à des radicaux libres rouges (94)(20)(21).

B - SCISSION EN PRESENCE D'ANTAGONISTES :

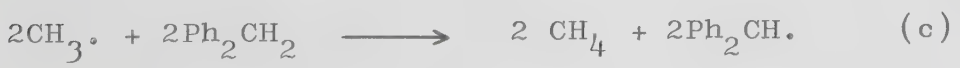
1 - Scission en présence de diphénylméthane

Cette scission met en évidence une grande différence de réactivité entre les pinacolates O-siliciés et les éthers du benzopinacol correspondants: en effet, lors de cette réaction à partir de 7, nous obtenons 8 quantitativement; par contre par chauffage du diphényl 2-3, diméthoxy 2-3, butane en présence de diphénylméthane G.E. HARTZELL et E.S. HUYSER (93) obtiennent de l'acétophénone, du méthane et du tétraphényléthane symétrique selon les réactions ci-dessous :

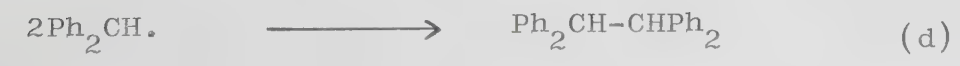


(a)

(b)

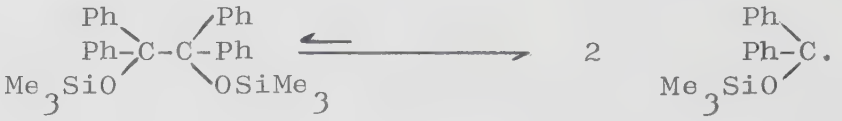


(c)

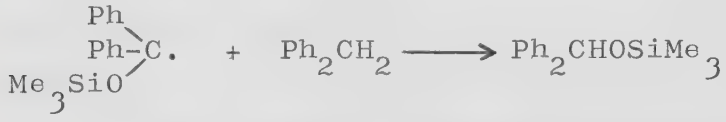


(d)

Dans notre cas, nous pouvons supposer que la réaction débute par la formation du radical libre comme dans l'étape (a)

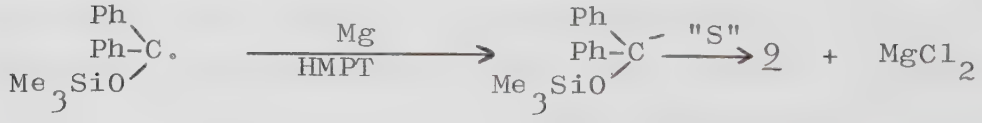


Mais en raison de la stabilité de la liaison Si-O vis-à-vis des réactions radicalaires, stabilité qui peut s'interpréter par le caractère de liaison multiple $(p \rightarrow d)\pi$ de cette liaison (96), le radical ne se décomposerait pas et réagirait directement sur le diphénylméthane :



## 2 - Scission en présence de métaux dans le HMPT

Comme nous l'avons déjà signalé à propos de la silylation des cétones, le radical formé par chauffage de 7 capterait un électron du magnésium pour donner l'anion correspondant qui subirait la C-silylation :



## II-SCISSION ACIDE DES ENAMINES

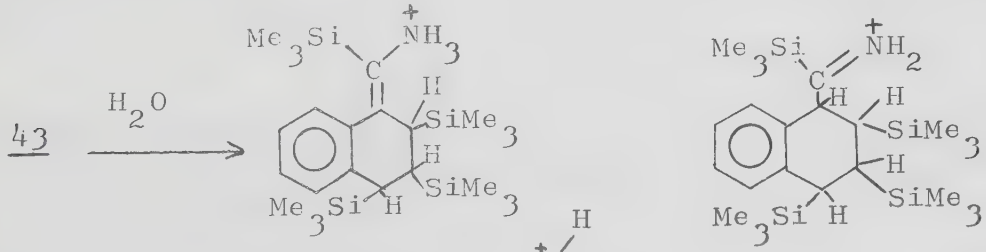
La réaction d'hydrolyse normale d'une énamine conduit en général,à la scission de la molécule en une amine et un dérivé carbonylé (aldéhyde ou cétone).

Dans notre cas,nous n'obtenons d'aldéhyde que lorsque le carbone en β de l'azote est lié à un cycle saturé (hydrolyse de 43 ).Dans les autres cas,le produit final est toujours une amine. Nous étudierons à part l'hydrolyse de 45 qui s'accompagne d'une transposition de groupes triméthylsilyles.

### A-OBTENTION D'ALDEHYDE

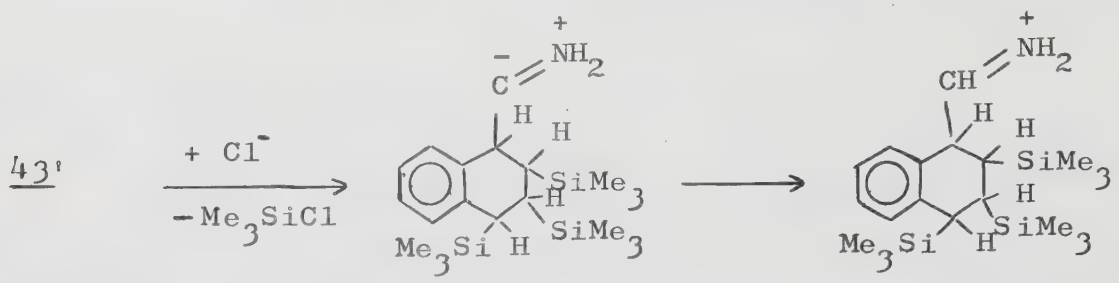
L'hydrolyse acide de 43 devrait conduire à une cétone α-siliciée stable dans ces conditions (97),qui se transforme en aldéhyde seulement par hydrolyse basique.Or,par hydrolyse acide, nous n'avons jamais isolé cette cétone;nous obtenons par contre l'aldéhyde avec un bon rendement:il semblerait donc,si cette cétone α-siliciée est stable en milieu acide,qu'un tel intermédiaire ne se forme pastransitoirement;cela supposerait alors, que le groupe triméthylsilyle s'élimine avant que la cétone ait pu se former.

En effet,en milieu acide fort,les énamines se protonent pour donner un ion énammonium (produit cinétique)qui se transpose en ion immonium (produit thermodynamique) (98).En outre,dans nos conditions expérimentales les liaisons N-Si sont certainement scindées.




Le groupe immonium $\rangle C=\overset{+}{N}\overset{H}{\underset{H}{\diagup}}$, fortement attracteur, affaiblirait la liaison silicium-carbone et favoriserait ainsi une attaque nucléophile du groupe $Me_3Si$ par $Cl^-$.L'élimination d'une

molécule de triméthylchlorosilane conduirait à un intermédiaire qui fixerait un proton en redonnant un ion immoniun :



Ce dernier évoluerait ensuite comme dans le cas général (98) et conduirait à l'aldéhyde 47.

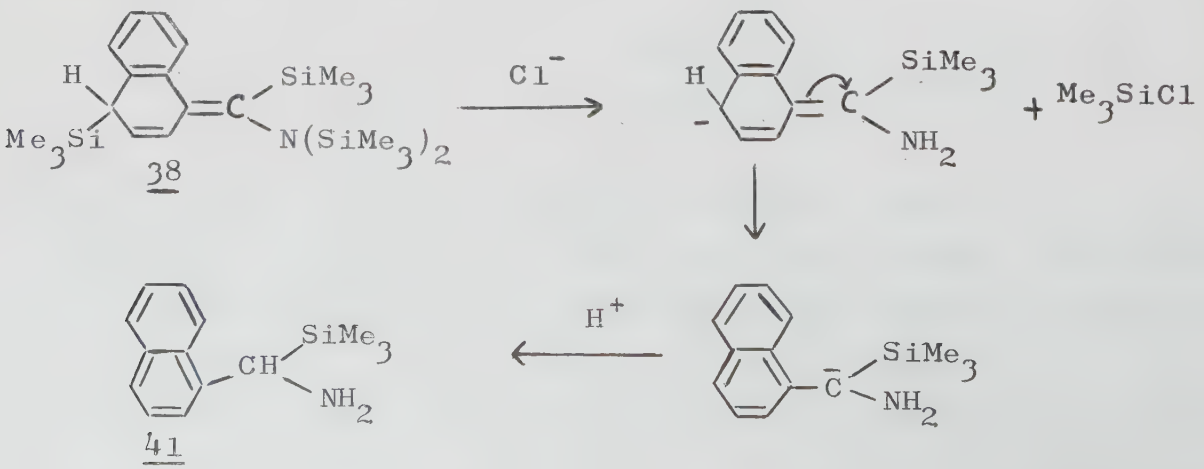
B - OBTENTION D'AMINES

Il faut remarquer que les énamines 37,38,39 et 45, qui conduisent à des amines par traitement à l'éther chlorhydrique, présentent toutes trois, dans leur structure, une liaison Si-C en position biallylique. Or, de nombreux travaux, dont certains réalisés au laboratoire, ont montré la réactivité des liaisons Si-C en position allylique vis-à-vis des acides (99), (100), la rupture de ces liaisons s'accompagnant d'une transposition allylique.

Il est permis de penser que lorsque la liaison Si-C est en β de doubles liaisons, le groupe $Me_3Si$ est rendu encore plus labile: c'est pourquoi la réaction a lieu à froid.

En plus de la scission de la liaison Si-C, nous observons l'hydrolyse normale des liaisons N-Si.

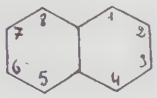
Nous pouvons donc proposer le mécanisme suivant, par exemple avec 38 :



Nous pouvons également supposer une addition électrophile de HCl aux extrémités du système conjugué, suivie d'une élimination de $Me_3SiCl$.

Ce mécanisme s'applique à toutes nos énamines susceptibles d'aromatisation; mais avec 45, nous devons en outre expliquer la transposition des groupes $Me_3Si$.

## C- CAS DE 45: TRANSPOSITION DES GROUPES TRIMETHYLSILYLES

En milieu chlorhydrique, l'énamine 45 conduit à une amine 46' dont la structure ne peut s'expliquer que si l'on suppose une migration des deux groupes triméthylsilyles des positions -6 et -7 (dans 45 ) aux positions -7 et -8 (46) ou -5 et -6 (46') du noyau 

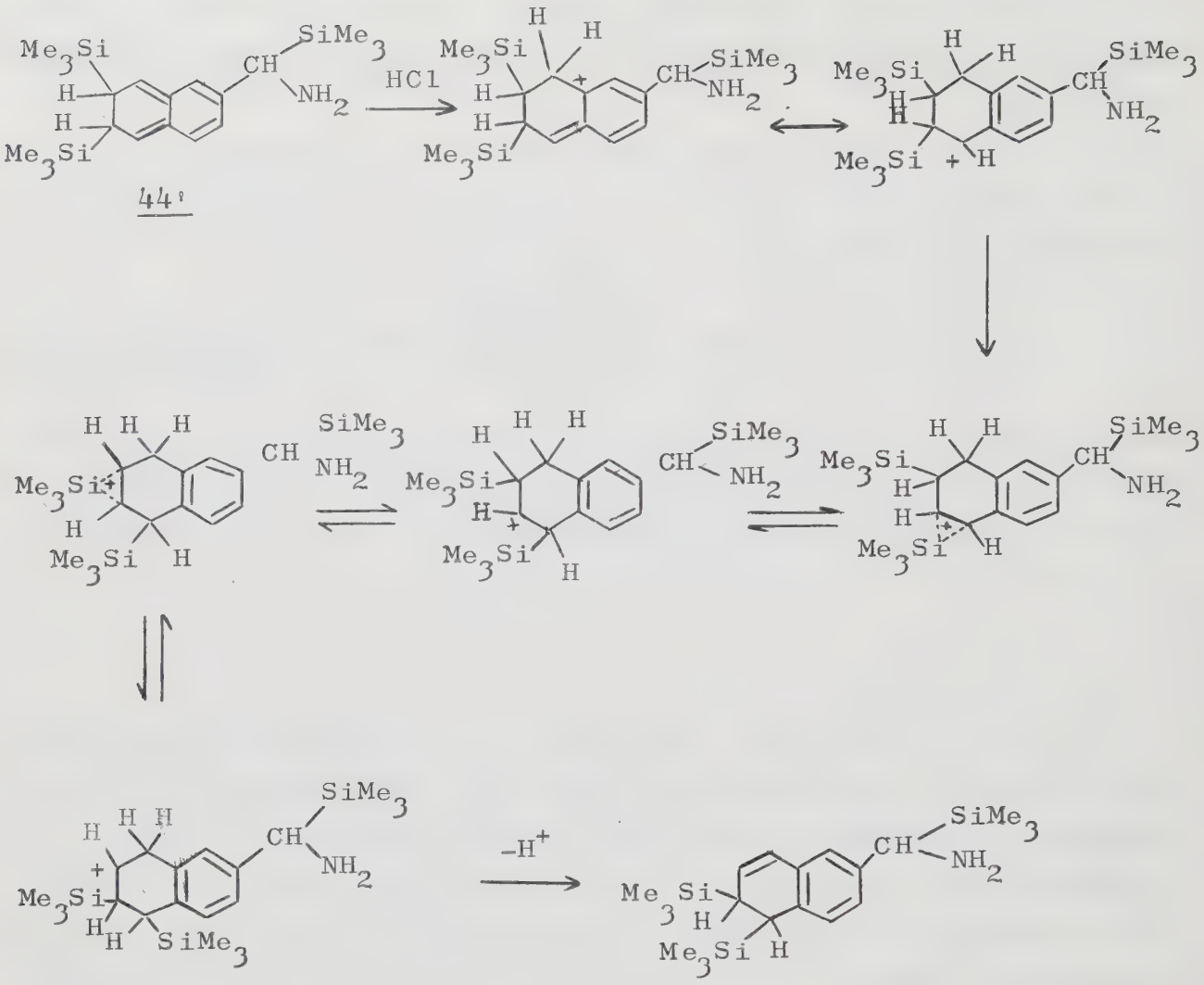

G.A.OLAH et coll.(IOI) avaient observé qu'en milieu acide fort ($AlCl_3$) l'o-diisopropylbenzène et l'o-diéthylbenzène se transposaient en dérivés méta- et para-substitués. Plus récemment, D.SEYFERTH et D.L.WHITE (102) ont montré qu'il en était de même pour l'o-bis triméthylsilylbenzène et proposé un mécanisme analogue à celui de OLAH pour expliquer les migrations des groupes triméthylsilyles en présence d'acide trifluoroacétique.

Dans les deux cas, ces transpositions sont dues à la stabilité plus grande des dérivés méta stériquement moins encombrés que les dérivés ortho, la "driving force" invoquée par ces auteurs étant alors d'origine stérique.

Nous pouvons appliquer ce type de mécanisme à l'interprétation de nos résultats:

-Le premier stade supposerait la formation de l'amine normalement attendue (45');

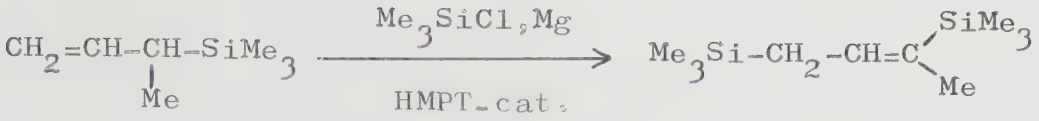
-Il y aurait ensuite protonation, en milieu chlorhydrique, d'une des positions -7 ou -8 de 45 et formation d'un complexe qui évoluerait selon le schéma ci-dessous:



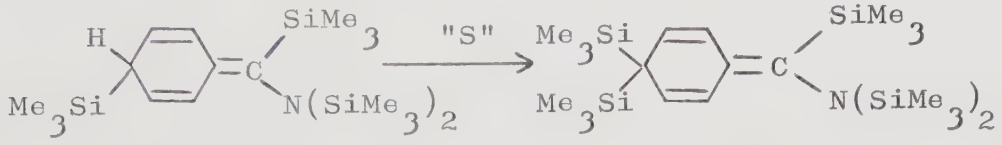
Si nous supposons que la protonation débute en -5, nous expliquons la formation de l'amine 46. On peut admettre que 46 et 46' sont beaucoup plus stables que 45, du fait de leur structure aromatique: la "driving force" provoquant la transposition aurait donc, dans notre cas, une origine électronique.

## III - FORMATION DU DERIVE GEM-DISILYLE - 37

Des travaux effectués au laboratoire (103) ont montré qu'en présence d'un catalyseur tel que $FeCl_3$ et $TiCl_4$, le système "S" permet la substitution d'un atome d'hydrogène des allylsilanes. Cette substitution se fait avec transposition allylique. Ainsi, avec le méthyl-1 allylsilane, la réaction est la suivante :

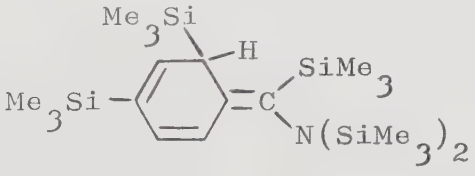


est donc logique d'envisager, pour le composé 36, une réaction du même type, particulièrement facile puisque l'atome d'hydrogène est biallylique :



37

Cependant, nous devons supposer que dans ce cas, la substitution se fait sans transposition allylique; en effet, si elle avait lieu, nous obtiendrions le composé de structure :



Les positions ortho étant très encombrées, ce dernier serait moins stable que 37. Il est donc normal que la transposition allylique n'ait pas lieu.

# TROISIEME PARTIE

# PARTIE EXPERIMENTALE

# G E N E R A L I T E S ET P R E P A R A T I O N DES M A T I E R E S P R E M I E R E S

## I - GENERALITES

### A - APPAREILLAGE UTILISE

1- Appareil de type A : Pour la plupart de nos réactions, qui ont lieu en milieu hétérogène, nous avons utilisé un ballon de Grignard à 4 tubulures muni d'une agitation mécanique, d'une gaine thermométrique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant relié à une colonne à chlorure de calcium. L'ensemble est sous balayage de gaz inerte, azote R ou argon.

2 - Appareil de type B : Il se compose d'un ballon, surmonté d'un réfrigérant ascendant et possédant une tubulure latérale qui permet un balayage d'azote R ou d'argon. Un compte bulles à l'entrée de l'appareil permet de contrôler le débit gazeux.

Le chauffage des appareils est assuré par bains d'huile thermostatés.

### B - PRODUITS COMMERCIAUX UTILISES

- Le triméthylchlorosilane a été fourni par la Societé des usines chimiques RHONE-POULENC (69-Saint-Fons). Il est distillé à l'abri de l'humidité avant usage.
- Le HMPT provient de la Société PIERREFITTE (8 av. Velasquez Paris 8 ème.). Il est purifié par distillation sous pression réduite.
- La TMU est un produit SCHUCHARDT: pour éliminer l'eau

qu'elle contient, elle est maintenue au reflux sur hydrure de calcium pendant 2h. puis distillée sous pression réduite.

- Le magnésium en poudre, la benzophénone, le benzaldéhyde, l'acétophénone et le benzonitrile proviennent de la Société PROLABO.

- Le chlorure de triméthylacétyle ainsi que les naphtonitriles-1 et -2 sont des produits FLUKA.

## C - TECHNIQUES D'IDENTIFICATION

### 1 - Dosage des éléments :

Les différents éléments entrant dans la composition de nos produits (C,H,O,N,Cl,Si) ont été dosés par le Service Central de Microanalyse du CNRS, 1, rue Henry Dunant 94- THIAIS.

### 2 - Caractérisation physicochimique :

a - Spectrographie IR : Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrographe PERKIN-ELMER 457 à double faisceau. Le produit, soit pur dans le cas des liquides soit en dispersion dans le nujol pour les solides, est déposé entre deux plaques de NaCl. Certains spectres de dérivés solides ont été effectués en pastilles, le composé étant mis en suspension dans KBr.

b - Spectrographie RMN: Les spectres ont été effectués en solution dans $CCl_4$ avec des appareils VARIAN A 60, PERKIN-ELMER R12 (fonctionnant à 60 MHz) ou VARIAN HA 100 (fonctionnant à 100MHz), le TMS étant utilisé comme référence. Ce dernier est ajouté à la solution une fois le spectre enregistré et l'intégration effectuée afin d'éviter toute interférence entre les signaux correspondant aux protons des groupes triméthylsilyles de nos produits et celui du TMS. Les déplacements chimiques sont mesurés en ppm à partir du TMS ($\delta$). Dans certains cas, nous avons été amenés à utiliser le cyclohexane comme référence interne: des essais comparatifs ont

montré que les déplacements chimiques des différents signaux ne sont pas sensiblement affectés selon qu'on utilise le TMS ou le cyclohexane; par conséquent, les déplacements chimiques indiqués dans nos tableaux peuvent être comparés.

c - Spectrographie RPE : les spectres de RPE ont été enregistrés sur un appareil VARIAN V 4500 possédant une détection de phase à double cavité. Le dispositif de régulation thermique est un appareil VARIAN régulant à 1°C près et affichant à $\pm$ 2°C.

d - Spectrographie de masse : un appareil AEI MS 12, équipé d'un système d'introduction directe pour les produits non volatils et d'un système d'introduction par réservoir chauffant, nous a permis d'identifier certains composés ou de confirmer leur formule.

e - Chromatographie en phase gazeuse (CPV) : Pour vérifier la pureté de nos réactifs et identifier certains composés obtenus, nous avons utilisé la chromatographie analytique en phase gazeuse : les chromatographes sont des appareils HEWLETT-PACKARD F & M modèles 810 R 12 et 5750 équipés de colonnes de diamètre 0,32 cm et de 2m de hauteur, fonctionnant avec l'hélium comme gaz vecteur (pression 4Kg; débit 0,400l/mn). Les températures d'utilisation seront précisées pour chaque cas particulier. Le remplissage des colonnes utilisées est de deux types :

- Silicones 20% sur célite (soit Si 20%)
- Carbowax 20M à 25% sur chromosorb P (soit carbowax).

Les chromatographies de mélanges gazeux ont été réalisées avec un appareil PERKIN-ELMER type 139 avec colonnes de silicagel ou de tétraisobutylène.

Certains composés ont été purifiés par chromatographie préparative (CARLO-ERBA modèle P) équipé des mêmes colonnes que celles utilisées en chromatographie analytique.

f - Chromatographie sur colonne :

Pour purifier certains de nos produits, nous avons été amenés à réaliser des chromatographies sur colonne de silice: silice MERCK (Kieselgel 0,05-0,2 mm).
ou sur colonnes d'alumine: alumine MERCK standardisée selon Brockmann d'activité II.

L'éluant est le pentane.

## II - PREPARATION DES PRODUITS DE DEPART

### A - PREPARATION DES CETONES

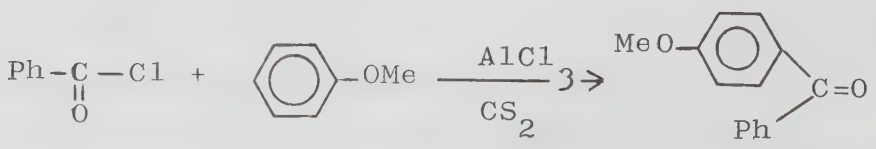
1 - Préparation de la pivalophénone : elle peut être préparée par plusieurs méthode (104)(105)(106)(107)(108)(109)(110). Nous avons choisi celle de J.H.FORD, C.D.THOMSON et C.S. MARVEL (108)(condensation du bromure de phénylmagnésium sur le chlorure de pivalyle dans l'éther à -15°C) (Rdt=65%).

2 - Préparation des autres cétones aromatiques utilisées :

Ces cétones ont été préparées par deux méthodes :

a - Acylation par la méthode de FRIEDEL et CRAFTS (111)(112)

ex :




b - Condensation du bromure de phénylmagnésium sur un nitrile convenablement choisi, puis hydrolyse de l'imino-magnésien obtenu (113)(114):

ex:

$$\text{napht-2-C}\equiv\text{N} \xrightarrow[(2)\ H_2O]{(1)\ PhMgBr} \text{napht-2-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-Ph}$$

Le tableau X regroupe les différentes cétones préparées par ces deux méthodes.

T A B L E A U - X -

PREPARATION DES CETONES AROMATIQUES

| CETONES | POINT DE FUSION °C | MODE DE SYNTHESE |
|---|---|---|
| p Ph-$C_6H_4$-C(=O)-Ph | 102-104° | (b) |
| napht-1-C(=O)-Ph | 75-76° | (b) |
| napht-2-C(=O)-ph | 82° | (b) |
| Phénanthryl-9-C(=O)-Ph | 89-90° | (b) |
| p MeO$C_6H_4$-C(=O)-Ph | 63-64° | (a) |

## B - PREPARATION DES IMINES

Les imines que nous avons utilisées sont toutes deux des bases de SCHIFF dérivant de l'aniline. La méthode de préparation que nous avons retenue est celle proposée par ENGLER et HEINE(115).

$$\begin{matrix} Ph \\ R \end{matrix}\!\!>\!C = O + PhNH_2 \longrightarrow \begin{matrix} Ph \\ R \end{matrix}\!\!>\!C = N\text{-}Ph + H_2O$$

R = H ou Me

Lorsque R = H, la réaction est spontanée et rapide mais pour R =Me l'emploi d'un catalyseur tel que $ZnCl_2$ est nécessaire; en outre, l'eau formée au cours de la réaction est éliminée par distillation azéotropique avec un solvant tel que le xylène, dans un appareil de DEAN et STARCK

Pour R = H F = 60-61°C

Pour R = Me F = 112°C

## C - PREPARATION DU TRIMETHYLCHLOROGERMANE

Nous avons utilisé indifféremment deux méthodes pour synthétiser le triméthylchlorogermane: la première est décrite par M. KUMADA et coll. (116)

$$Me_4Ge \xrightarrow[AlCl_3]{MeCOCl} Me_3GeCl + Me_2CO \quad (Rdt=75\%)$$

La seconde a été mise au point au laboratoire par P. BOURGEOIS et R. CALAS (117):

$$Me_4Ge + ClSO_3SiMe_3 \longrightarrow Me_3GeCl + MeSO_3SiMe_3 \quad (Rdt=80\%)$$

## D - NOUVELLE METHODE DE SYNTHESE DES ALCOXYSILANES

### 1 - Préparation du (triphénylméthoxy)triméthylsilane: 51

- Appareil de type A

- Reactifs:

| | |
|---|---|
| $Ph_3COH$ | 13g (0,05M) |
| $Me_3SiCl$ | 7,5g (0,05M) |
| Mg | 0,6g (0,02at-g) |
| HMPT | 40g |

Le mélange, introduit dans le ballon de Grignard, est agité à température ambiante pendant 30mn (un léger dégagement gazeux se produit); il est ensuite chauffé à 70-80°C. A chaud le dègagement gazeux s'intensifie . Lorsque tout le magnésium a disparu ( au bout de 2h environ) le chauffage est encore maintenu pendant 1h. Le mélange est ensuite refroidit puis hydrolysé par une solution saturée de $NaHCO_3$ destinée à neutraliser l'acide chlorhydrique formé lors de l'hydrolyse de l'excès de chlorosilane. Après extraction à l'éther et séchage sur $Na_2SO_4$ , on élimine l'éther et recueille un produit pâteux qui est dissous dans le pentane. La solution est éventuellement filtrée puis refroidie à -70°C dans un bain d'acétone-carboglace . A cette température 51 est insoluble dans le pentane et précipite . Après essorage et lavage du précipité au pentane préalablement refroidit à -70°C on obtient 11,7g (80%) de 51; F= 51-52°C.

| - Microanalyse: | C% | H% | Si% | O% |
|---|---|---|---|---|
| - calculé % pour $C_{22}H_{24}SiO$ | 79,60 | 7,45 | 8,43 | 4,52 |
| - trouvé % | 79,47 | 7,24 | 8,56 | 4,73 |

-Spectre RMN : 1 doublet (9H) à 0,12 ppm pour les protons des groupes $SiMe_3$ ; un massif complexe entre 6,77 et 7,34 ppm pour les protons aromatiques (15H ).

2- Préparation du benzopinacolate de triméthylsilyle:

Elle s'effectue à partir du benzopinacol. Le mode opératoire est le même que dans 1. Cependant la température du mélange réactionnel ne doit pas dépasser 40°C car à une température plus élevée peut intervenir une scission du pinacolate, suivie de la silylation des radicaux libres formés (cf p. 23).

L'hydrolyse peut être conduite sans précautions particulières; l'alcoxysilane obtenu est insoluble dans la phase aqueuse; essoré et lavé au méthanol il peut être cristallisé dans un mélange éther-pentane, F=160°C. Ce produit est identique à celui préparé à partir de la benzophénone (cfp119).

### 3 - Préparation des autres alcoxysilanes

Avec les alcools primaires et secondaires, la réaction est très violente et l'alcool doit être introduit goutte à goutte dans le mélange $Me_3SiCl$-Mg-HMPT. Dans ces cas nous n'avons pas isolé les alcoxysilanes mais nous les avons préparés in situ en vue de leur réduction.

A

# SILYLATION DES ALDEHYDES ET CETONES AROMATIQUES

# Ⓐ-C H A P I T R E -I-

## SILYLATION DES CETONES ENCOMBREES

### I - O-SILYLATION DE LA BENZOPINACOLONE

#### A - PREPARATION DE 1 :

- Appareil de type A
- Réactifs:

| | | |
|---|---|---|
| $Ph_8C_2Ph_3$ | : 7g | (0,02M) |
| Mg | : 0,5g | (0,02at-g) |
| HMPT | : 25cm$^3$ | |
| $Me_3SiCl$ | : 7,6g | (0,07M) |

Les réactifs étant mélangés, la réaction s'amorce spontanément. On maintient une température inférieure à 60° en refroidissant éventuellement. Lorsque la réaction n'est plus exothermique, on chauffe à 50-60°C pendant 4 heures en maintenant l'agitation. Le mélange est ensuite refroidi, hydrolysé en milieu chlorhydrique, extrait à l'éther. La phase éthérée est lavée jusqu'à neutralité et séchée sur $Na_2SO_4$, puis l'éther est éliminé sous pression réduite. On récupère en tête 0,4g de benzopinacolone qui n'a pas réagi puis un produit huileux qui après cristallisation dans un mélange éther-pentane donne 4g de 1:F=149°C (Rdt=47%).

#### B - RECOUPEMENT DE STRUCTURE

- Appareil de type A
- Réactifs:

| | | |
|---|---|---|
| $PhCHOHCPh_3$ | : 7g | (0,02M) |
| $Me_3SiCl$ | : 5,4g | (0,05M) |
| Mg | : 0,30g | (0,015at-g) |
| HMPT | : 20cm$^3$ | |

Les réactifs sont mélangés et chauffés pendant 8 heures à 60-70°C. L'hydrolyse et l'extraction sont conduites comme dans A. Par recristallisation dans un mélange éther-pentane on obtient 6,8g (Rdt=82%) de 1. F=152°C.

Les spectres IR et RMN des échantillons provenant des deux manipulations sont identiques.

IR: $\rho$(Me-Si):760 et 850cm$^{-1}$; $\delta_s$($Me_3Si$)1255cm$^{-1}$; $\nu$(C-OSi):1100cm$^{-1}$(119)

RMN: $SiMe_3$:-0,07ppm; C-H:5,95; massif aromatique:6,63 à 7,3ppm

-Microanalyse :

| | | | |
|---|---|---|---|
| calculé % pour $C_{29}H_{30}SiO$ | C: 82,46; | H: 7,10; | Si: 6,63 |
| trouvé % | C: 82,21; | H: 7,00; | Si: 6,52 |

## II- O-ET C-SILYLATION DE LA PIVALOPHENONE

Les constantes physiques et les caractéristiques physicochimiques des composés décrits dans ce paragraphe sont groupés dans le tableau XI.

### A - O-SILYLATION: synthèse de 2 :

- Appareil: type A
- Réactifs:

| | | |
|---|---|---|
| pivalophénone | 16,2g | (0,1M) |
| Mg | 2,4g | (0,1at-g) |
| $Me_3SiCl$ | 10,8g | (0,1M) |
| HMPT | 60cm$^3$ | |

A la suspension de magnésium en poudre dans la solution de HMPT et de pivalophénone, nous ajoutons goutte à goutte le triméthylchlorosilane: une réaction exothermique se produit et l'addition est réglée de façon à maintenir la température du milieu réactionnel à 45°. Nous chauffons ensuite à 45° pendant 18 h. Après hydrolyse acide du milieu réactionnel dans l'eau glacée, extraction de la phase organique à l'éther, neutralisation et séchage sur $Na_2SO_4$, nous recueillons par distillation 17,6g du dérivé 2 (Rdt=75%).

Remarque: dans les mêmes conditions opératoires, mais en utilisant le THF ou la TMU au lieu de l'HMPT, nous avons obtenu 2 avec des rendements respectifs de 65% et 72%.

## B- O- ET C- SILYLATION:

### 1 - Synthèse de 3

- Appareil: type A
- Réactifs:

| | | |
|---|---|---|
| Pivalophénone | I6,2g | (0,1M) |
| Mg | 2,4g | (0,1at-g) |
| $Me_3SiCl$ | 30g | (0,28M) |
| HMPT | $80cm^3$ | |

La suspension de magnésium en poudre dans la solution de triméthylchlorosilane et de HMPT est chauffée préalablement à 90°. Nous ajoutons alors la pivalophénone goutte à goutte. Une réaction exothermique se produit et l'addition est réglée de façon à maintenir la température du milieu réactionnel à 90° (durée de l'addition: I/2h.).Nous chauffons ensuite à 90° jusqu'à disparition du magnésium (4h). Après hydrolyse rapide dans de l'eau glacée (effectuée en milieu acide du fait de la présence d'un excès de chlorosilane), extraction de la phase organique à l'éther, neutralisation, séchage sur $Na_2SO_4$, puis évaporation de l'éther, nous recueillons par distillation I8,5g de 3 (Rdt=60%).

### 2 - Synthèse de 5

Lorsque nous effectuons la réaction selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe précédent mais en remplaçant le HMPT par la TMU, la pivalophénone conduit à l'alcoxysilane 5 avec un rendement de 74%.

### 3 - Synthèse de 6

Si, après avoir effectué la réaction comme dans le paragraphe précédent, nous effectuons une hydrolyse basique du mélange réactionnel en introduisant celui-ci goutte à goutte dans un appareil de type A contenant une solution aqueuse de carbonate de sodium, nous observons un dégagement gazeux que nous

recueillons. Par chromatographie en phase gazeuse nous constatons la présence d'hydrogène en grande quantité (80% environ) et de gaz carbonique dû à l'action de l'excès de triméthylchlorosilane sur le carbonate de sodium.

Après extraction de la phase organique à l'éther, neutralisation et séchage sur $Na_2SO_4$, nous obtenons alors par distillation la cétone 6 (Rdt=60%)

Caractérisation:

- IR: $\nu$(C=O)=1672; $\rho$(Me-Si)=740 et 840; $\delta_s Me_3Si$=1250 $cm^{-1}$
  $\nu$(Si-$C_{Ar}$)=1170 $cm^{-1}$
- RMN: ($\delta$ ppm):-$SiMe_3$:0,27; $CMe_3$:1,32; massif aromatique:7,45-7,83 (figure n°1)

Les spectres RMN et IR sont identiques à ceux de la même cétone préparés par une autre voie (108) :

$$pMe_3Si\text{-}C_6H_4\text{-}MgCl + tBu\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}Cl \xrightarrow[-15°]{THF} 6$$

- Microanalyse de la 2-4 dinitrophénylhydrazone correspondante :

| | C % | H % | N % | Si % |
|---|---|---|---|---|
| calculé % pour $C_{20}H_{26}N_4O_4Si$ | 57,97 | 6,28 | 13,52 | 6,76 |
| trouvé % | 57,77 | 6,50 | 13,48 | 6,53 |

## 4 - Mise en évidence du composé intermédiaire 4

Nous avons effectué le spectre RMN d'un prélèvement dans le milieu réactionnel dès la fin de l'addition de la pivalophénone: nous avons alors observé la présence de deux massifs vers 5,5 et 6,4ppm correspondant aux 4 protons éthyléniques (respectivement 2 et 2) du composé 4; nous avons pu doser ces protons malgré la présence d'autres composés (pivalophénone n'ayant pas réagi, alcoxysilane parasilylsubstitué et TMU).

De plus un spectre IR effectué sur un autre prélèvement présente une forte bande d'absorption vers 1135$cm^{-1}$ attribuable à la vibration $\nu_a$(C-O-Si) dans un dérivé diénique tel que 4.

Nous n'avons pas isolé 4 à l'état pur en raison de sa faible stabilité:

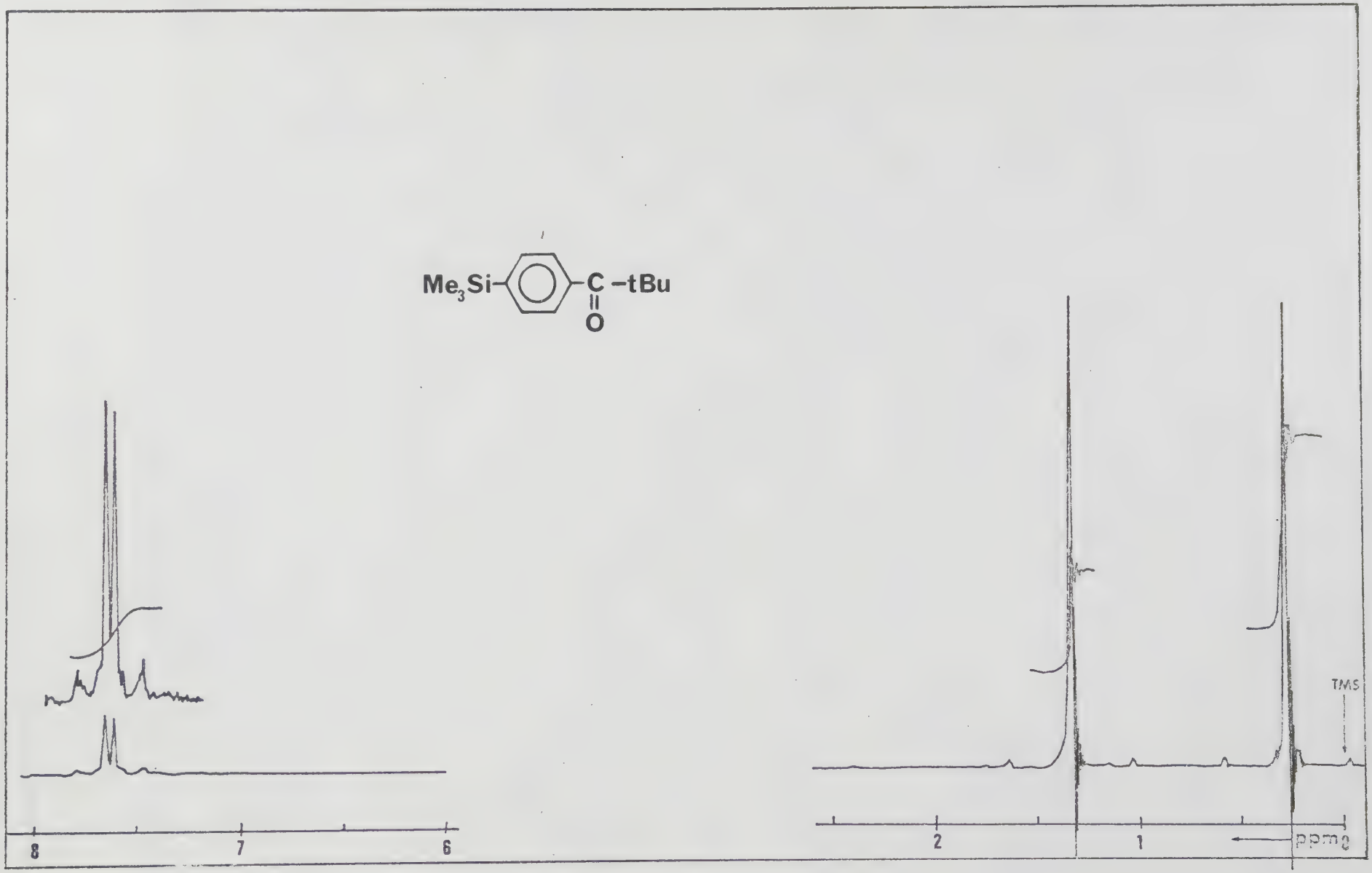



Figure n° 1

en effet, à la température de 90°, il s'isomèrise rapidement dans le milieu réactionnel pour donner 3.

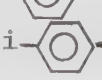
## 5 - Identification des alcoxysilanes (cf tableau XI)

L'IR et la RMN nous ont permis d'identifier avec certitude les alcoxysilanes obtenus et en particulier de distinguer l'alcoxysilane silicié sur le carbone benzylique, 3, de l'alcoxysilane parasilylsubstitué, 5 :

a) En IR, 5 présente deux bandes d'absorption caractéristiques de la liaison Si-Ph, respectivement dans les régions de 1430cm$^{-1}$ - 1390cm$^{-1}$ et 1135-1090cm$^{-1}$ (119).

b) En RMN, 5 possède les caractéristiques suivantes :

- Présence d'un proton benzylique à 4,25ppm (fig n°2), 3 ne présentant aucun signal dans cette région (fig n°3)
- Les protons aromatiques donnent un spectre AA'BB' que l'on peut observer dans le cas de noyaux aromatiques disubstitués en para par des groupes différents.
- Enfin l'intégration des différents signaux nous indique la présence de 4 protons dans le massif aromatique de l'alcoxysilane para-silylsubstitué.

D'autre part, l'attribution des signaux relatifs aux groupes triméthylsilyles a été effectuée par analogie : par exemple, le spectre de  -CH(OSiMe$_3$)-tBu nous a permis d'interpréter celui de Me$_3$Si--CH(OSiMe$_3$)-tBu.

Nous avons pu conclure que le groupe Me$_3$Si lié au noyau benzénique a un déplacement chimique plus important que celui lié à l'oxygène, ce qui n'était pas évident à priori.

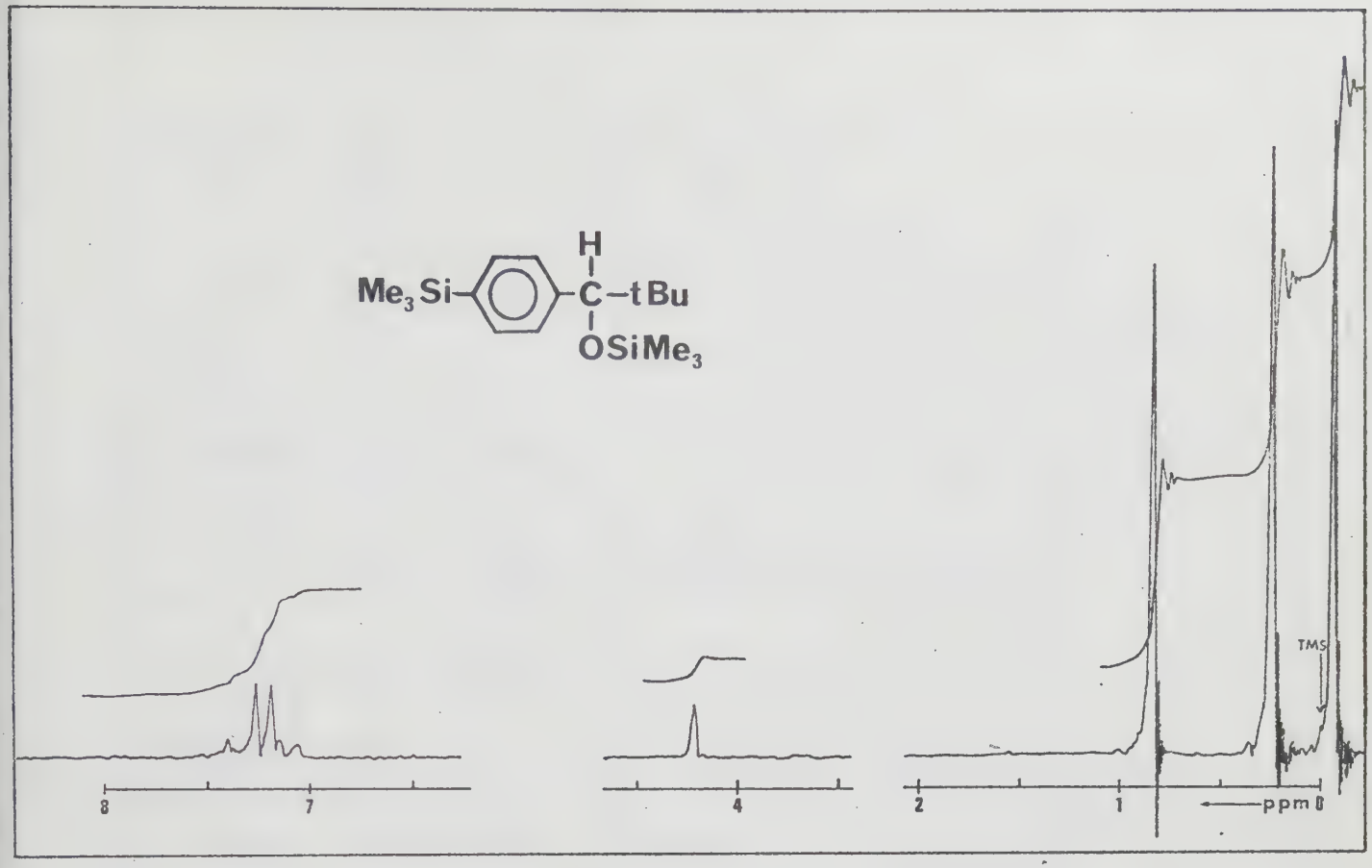



Figure n° 2

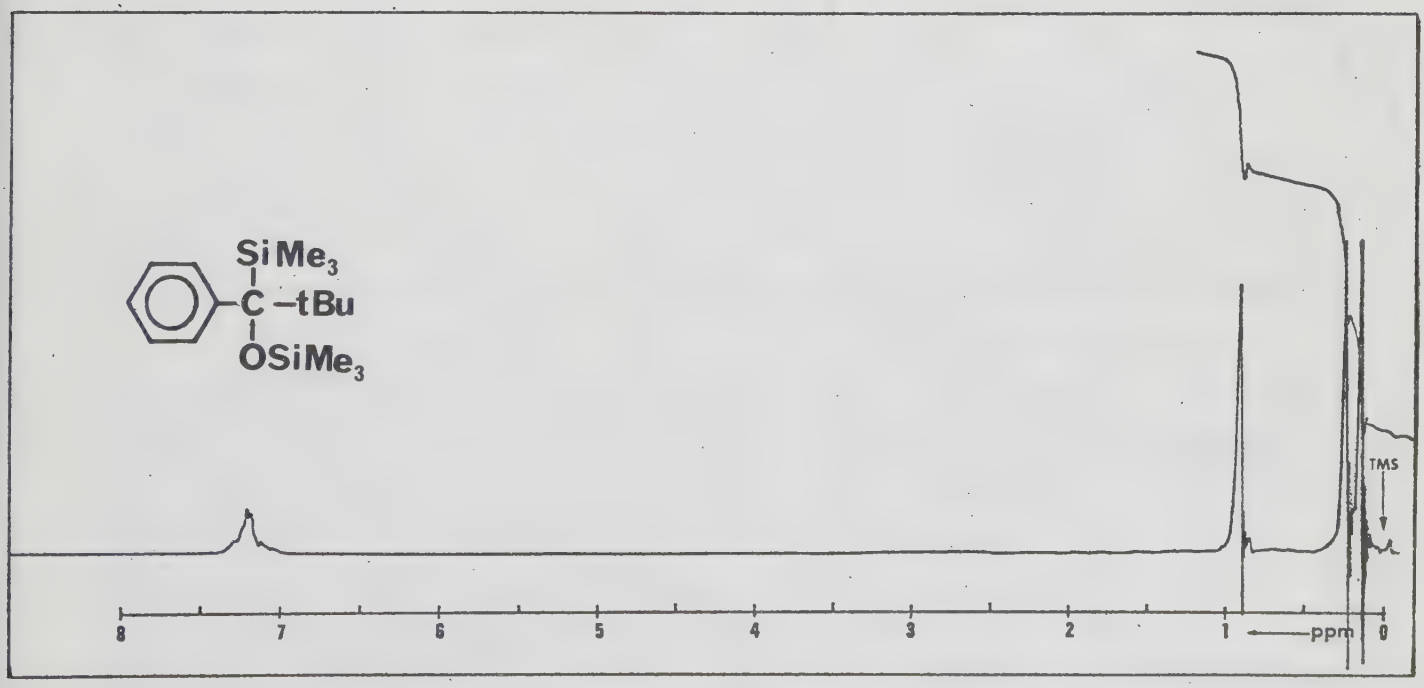



Figure n° 3

T A B L E A U - X I -

| | | 2 | 3 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Constantes Physiques | Eb° (mm Hg) | 125(25) | 117(2) | 105(1) |
| | $n_D^{20}$ | 1,4732 | 1,5056 | 1,4775 |
| | $d_4^{20}$ | | 0,943 | 0,891 |
| IR ($cm^{-1}$) | $\rho$ (Me-Si) | 750<br>840 | 755<br>840 | 749<br>835 |
| | $\delta_s(Me_3Si)$ | 1250 | 1255 | 1250 |
| | $\nu$ (C-O-Si) | 1110 | 1110 | 1075 |
| | $\nu$ (Si-Ph) | | | 1108 |
| RMN: $\delta$ (ppm) | Référence | TMS | TMS | TMS |
| | $C_{benz.}$-$SiMe_3$ | | 0,15 | |
| | $C_{Ar.}$-$SiMe_3$ | | | 0,25 |
| | O-$SiMe_3$ | - 0,05 | 0,25 | -0,04 |
| | -$CMe_3$ | 0,85 | 0,92 | 0,85 |
| | $H_{benz.}$ | 4,25 | | 4,30 |
| | massif Ar. | 7,20 | 7 - 7,38 | 7,07 - 7,45 |
| Analyse (%) | C calculé | 71,18 | 66,23 | 66,23 |
| | C trouvé | 71,23 | 66,54 | 66,15 |
| | H calculé | 10,17 | 10,39 | 10,39 |
| | H trouvé | 10,07 | 10,57 | 10,29 |
| | Si calculé | 11,86 | 18,18 | 18,18 |
| | Si trouvé | 11,78 | 18,03 | 18,28 |
| Spectrométrie de masse | Masse molaire | 236 | 308 | 308 |

Ⓐ C H A P I T R E -II-

SILYLATION DE LA BENZOPHENONE

## I- DUPLICATION REDUCTRICE

### A -SYNTHESE DE PINACOLATES O-SILICIES

#### 1 - Synthèse de 7

- Appareil type A
- Réactifs :

$Ph_2CO$: 91g (0,5M)
Mg: 6g (0,25at-g)
$Me_3SiCl$: 60g (0,55M)
THF : 250cm$^3$; HMPT 15cm$^3$

Le triméthylchlorosilane est ajouté goutte à goutte au mélange benzophénone, magnésium, THF, HMPT (durée de l'addition 1h). La réaction est faiblement exothermique. Lorsque la vitesse d'addition est lente, le mélange réactionnel se colore en bleu: cette coloration disparaît dès qu'on augmente la vitesse d'addition. Quand tout le triméthylchlorosilane a été introduit le mélange est chauffé à reflux pendant 4h. Après refroidissement il est hydrolysé avec agitation vigoureuse dans 1,5 litre d'eau acidulée glacée: le THF passe en grande partie en solution aqueuse et 7, insoluble dans l'eau, relargue; il est essoré, lavé plusieurs fois au méthanol et séché dans un dessicateur: rendement 194g (90%)- Recristallisé dans un mélange éther-pentane, il fond en se décomposant à 158-160°C.

Caractérisation:

- IR : $\rho$(Me-Si) = 750 et 830cm$^{-1}$. $\delta_s$ $Me_3Si$ = 1250 cm$^{-1}$ ;
$\nu$(C-O-Si) = 1100cm$^{-1}$ .

-RMN: $\delta$= 0,4ppm pour le proton des groupes $-OSiMe_3$
$\delta$= 6,95- 7,4 ppm protons du massif aromatique

| -Microanalyse : | C % | H % | Si % |
|---|---|---|---|
| calculé % pour $C_{32}H_{28}Si_2O_2$ | 75,00 | 7,05 | I0,98 |
| trouvé % | 75,00 | 7,I5 | II,06 |

## 2 - Recoupement de structure

### a -Synthèse de 7 à partir du benzopinacol et de "S"

Cette synthèse a déjà été décrite p 107

### b - Synthèse de 7 à partir du benzopinacol en présence du triéthylamine

-Appareil type A
- Réactifs :

$(Ph_2COH)_2$ : 18g (0,05M)
$Me_3SiCl$ : 16g (0,I5m)
$NEt_3$ : 15,1g(0,15M)
Solvant $HCCl_3$: 100cm$^3$

Le mélange des produits est chauffé au reflux pendant 12h. Après refroidissement le milieu est hydrolysé en PH acide extrait à l'éther. La phase éthérée est séchée sur $Na_2SO_4$ puis les solvants sont chassés: un produit cristallisé. Par recristallisation dans un mélange éther-pentane on sépare 12g de benzopinacol n'ayant pas réagi puis 4,7g de 7 (F=158°C) (Rdt=19%). Le spectre IR de cet échantillon est identique à celui du produit obtenu à partir de la benzophénone.

### c - Synthèse de 7 à partir du benzopinacolate de magnésium

- Appareil type A
- Réactifs :

| | | |
|---|---|---|
| benzophénone | 18,2g | (0,1M) |
| Mg | 1,2g | (0,05at-g) |
| $HgCl_2$ | 1g | |
| $Me_3SiCl$ | 32g | (0,3M) |
| Solvant (THF) | $30cm^3$ | HMPT $3cm^3$ |

Le mélange benzophénone, magnésium, THF, chlorure mercurique placé dans le ballon devient bleu instantanément; il est chauffé au reflux jusqu'à ce que tout le magnésium ait disparu ( 2h). On introduit alors, goutte à goutte,par l'ampoule à brome, le triméthylchlorosilane et le HMPT; puis on chauffe au reflux pendant 15h. Le mélange se décolore. Après refroidissement on procède à l'hydrolyse et à l'extraction comme dans 1; on obtient ainsi I9g de 7 (Rdt=70%)

### 3 - Synthèse des pinacolates de trialkyl et triarylsilyles dérivés de la benzophénone : 14, 15 et 16

On procède de la même façon qu'avec le triméthylchlorosilane (cf p.119). Pour purifier les produits, on les dissout dans le benzène et on les précipite par du méthanol (perte considérable de produit lors de la purification).

### 4 - Synthèse du pinacolate de triméthylgermyle:22

- Appareil type A
- Réactifs :

| | | |
|---|---|---|
| $Ph_2CO$ | 9,1g | (0,05M) |
| Mg | 0,6g | (0,025at-g) |
| $Me_3GeCl$ | 7,6g | (0,05M) |
| Solvants | THF 15g ; TMU 1,6g | |

Les réactifs sont mélangés et chauffés à 70°C pendant 3h30. Après refroidissement on hydrolyse à 0°C en milieu chlorure d'ammonium. Il apparaît un précipité que l'on essore et lave plusieurs fois au méthanol. On le sèche en dessicateur sous pression réduite; F=120° (Rdt=54%). Par chauffage dans la décaline 22 engendre des radicaux libres rouges.

### 5 - Synthèse des pinacolates O-siliciés: 17. 18. 19. 20 et 21

La préparation de 19 sera décrite d'une manière détaillée, les pinacolates de triméthylsilyle dérivant d'autres cétones que de la benzophénone pouvant être obtenus de la même façon. Ces composés sont très sensibles à l'oxydation et leur recristallisation, difficile, n'a pu parfois être réalisée. C'est pourquoi les données de l'analyse centésimale ne sont pas toujours satisfaisantes.

- Appareil type A
- Réactifs:

ph-C(=O)-naph-2 : 11,6g (0,05M)

Mg : 0,6g (0,025at-g)

$Me_3SiCl$ : 10,8g (0,1M)

solvants : benzène ($30cm^3$) HMPT ($6cm^3$)

(on peut également remplacer le benzène par le THF)

Le mélange, chauffé 4h sans que la température dépasse 60°, est d'abord coloré en bleu puis se décolore peu à peu. Après refroidissement sous un fort courant d'argon on procède à l'hydrolyse en milieu acide. L'extraction est faite à l'éther. La phase éthérée est séchée sur $Na_2SO_4$ puis les solvants sont chassés sous pression réduite. Un produit cristallise; il est essoré, lavé plusieurs fois au méthanol et séché sous vide dans un dessicateur. On obtient 8,6g de 19 (56%). 19 n'a pas été recristallisé. Pour les points de fusion et la couleur des radicaux libres obtenus par chauffage, voir P 18.

## B - PROPRIETES DES PINACOLATES O-SILICIES

### 1 - Hydrolyse de 7

-Appareil type A

-Réactifs :

7 : 13g (0,025M)

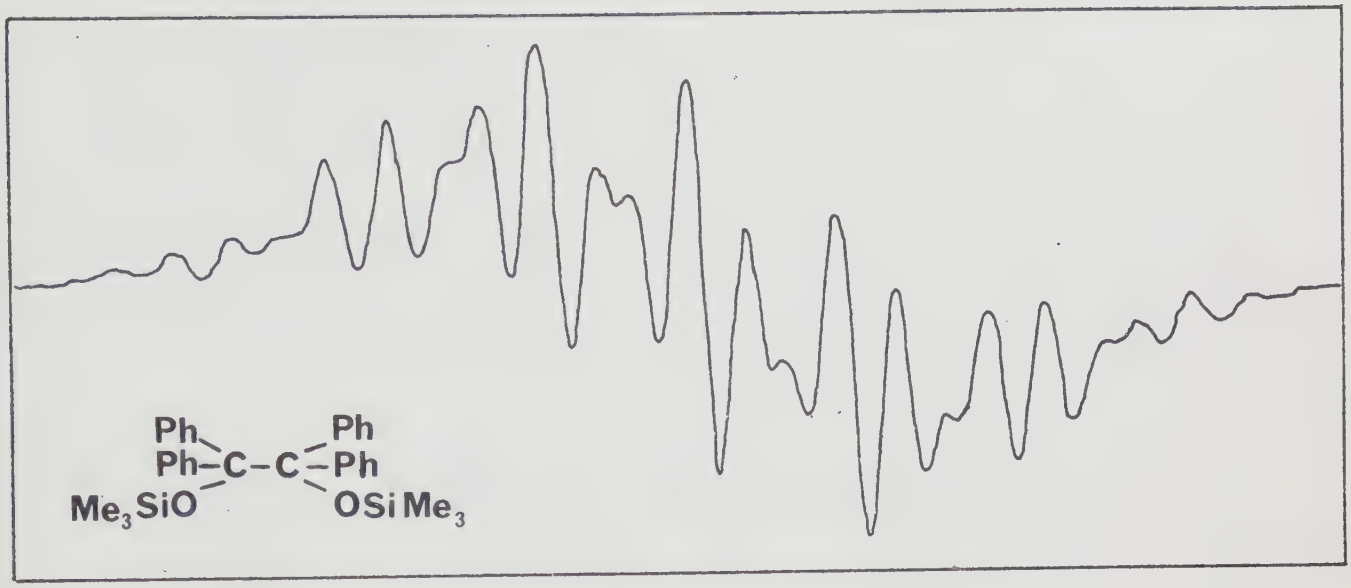



Figure n° 4

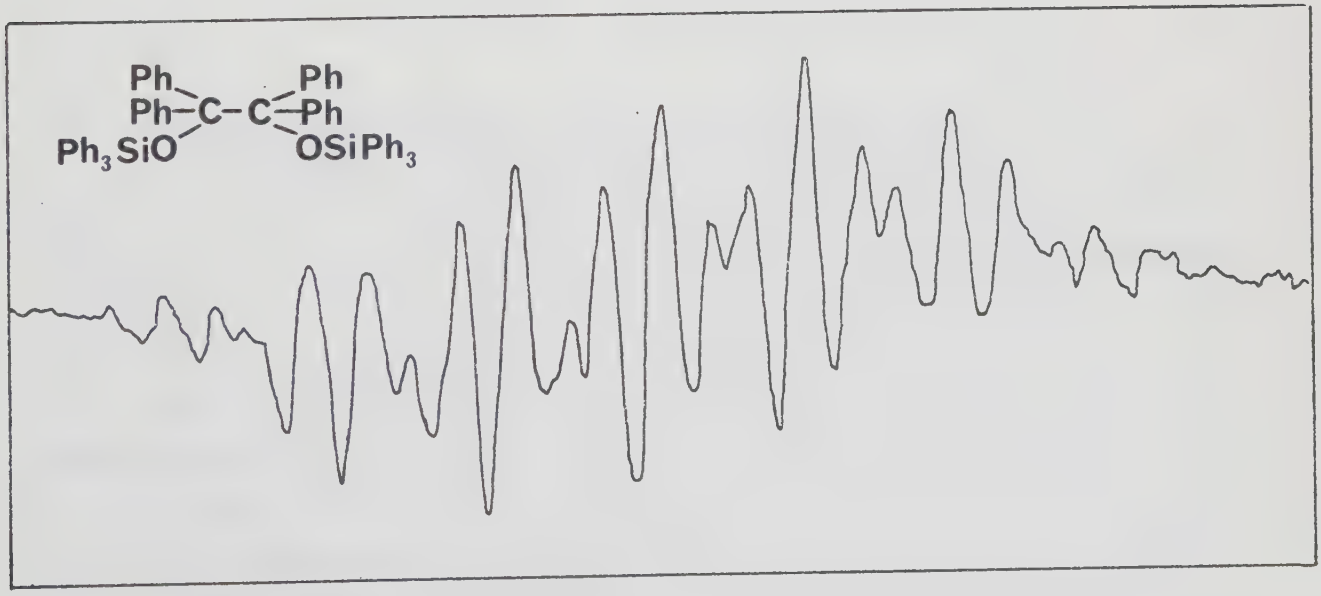



Figure n° 5

HCl concentré 0,6cm$^3$
solvant: eau (10cm$^3$); acétone (20cm$^3$); éthanol (40cm$^3$)

Le mélange est porté au reflux pendant 18h. puis les solvants sont éliminés sous pression réduite et la phase aqueuse résiduelle, contenant un produit solide est extraite au benzène. La solution benzénique est séchée sur $Na_2SO_4$ et le benzène éliminé sous pression réduite. On obtient 7,7g (85%) de benzopinacol F=220° (benzène). Le spectre IR est conforme à celui du benzopinacol préparé par réduction photochimique de la benzophénone.

## 2 - Etude de 7, 16 et 19 en RPE :

### a - Etude de 7 et 16

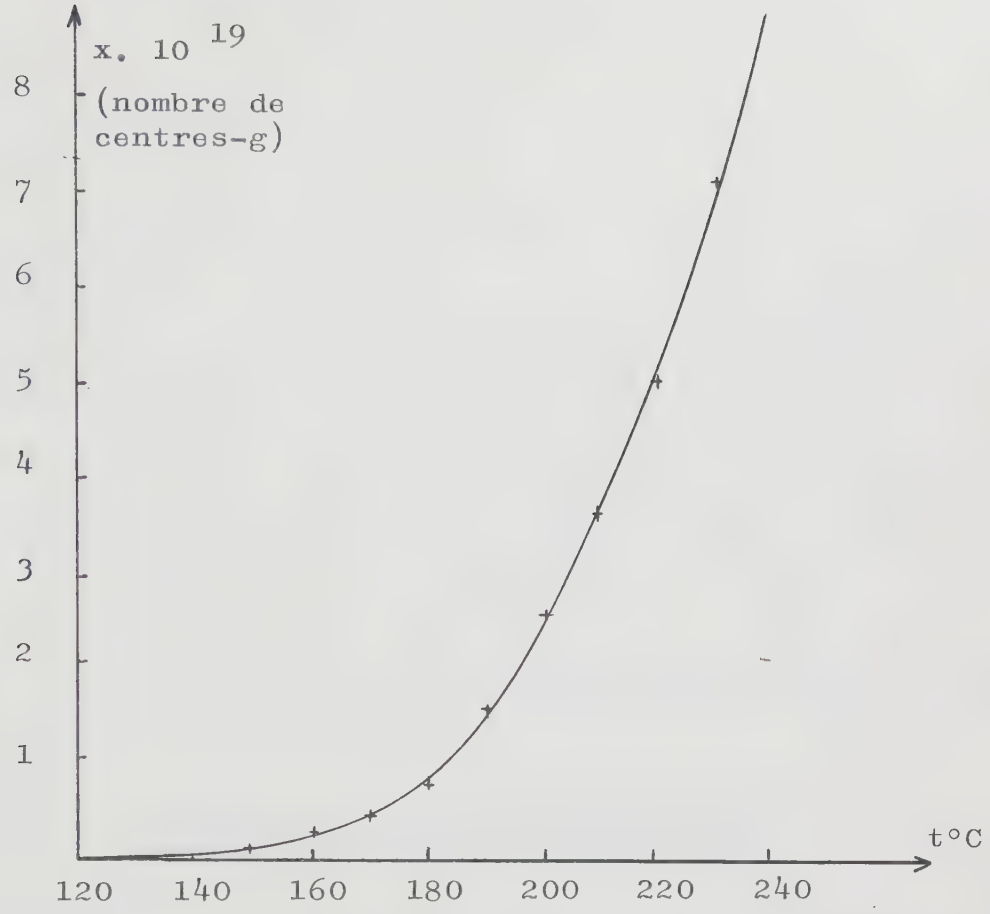
Quels que soient le solvant et la température, on observe toujours la structure fine de 7 et de 16. Les spectres re produits ont été réalisés avec les produits purs. 7 et 16 donnent des spectres identiques ( fig. n°4 et n° 5 ).

### b- Etude de 19 :

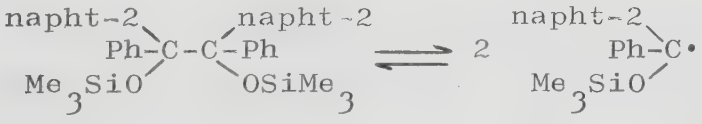
Nous avons étudié la variation du nombre de centres en fonction de la température. Pour cela nous comparons l'aire délimitée par les courbes obtenues avec 19 aux différentes températures à l'aire délimitée par la courbe obtenue avec un échantillon étalon de DPPH dans les mêmes conditions.

Le produit se décomposant par chauffage prolongé, nous avons été amenés à utiliser un nouvel échantillon de masse connue, recouvert de paraffine, à chaque température. Pratiquement il n'y a pas mélange de la paraffine et de notre produit et nous pouvons considérer que la mesure est faite sur le produit pur, la paraffine servant essentiellement de protection contre l'oxydation.

Nous avons ainsi obtenu la courbe suivante donnant la variation du nombre de centres en fonction de la température:




Connaissant le nombre de centres, x, nous avons calculé la variation de la constante d'équilibre de la réaction,



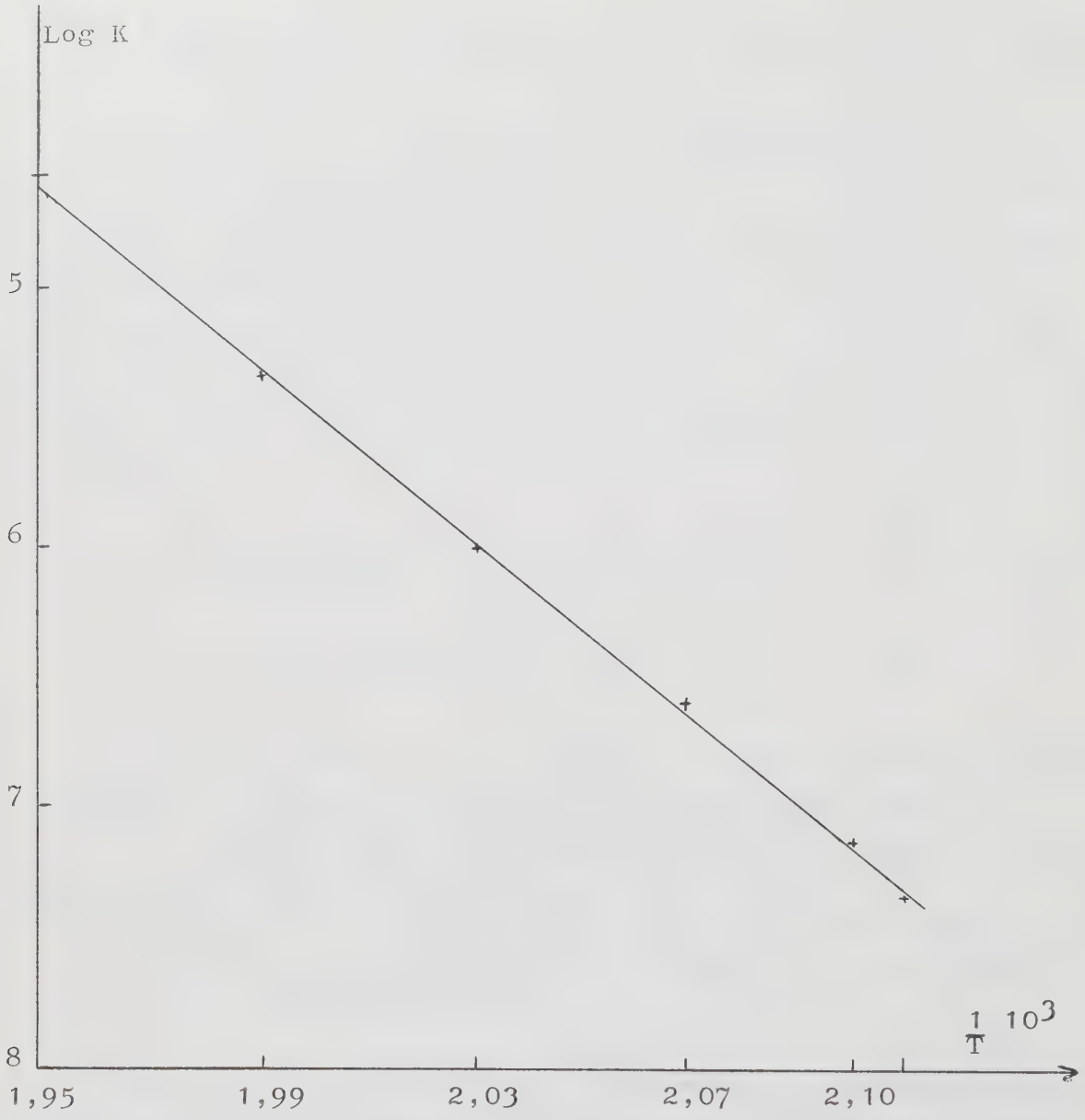

à différentes températures et par suite l'enthalpie de cette réaction:

$$\text{Log } K - \text{Log } K_o = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)$$

avec $K = \frac{4\,x'^2}{a^2 - x'^2}$

x' = nombre mesuré de centres ramené à une Mole.

a est pris égal à 1Mole, soit $6{,}02\ 10^{23}$ molécules.




Variation de la constante d'équilibre avec la température.

La pente de la courbe donne la valeur de l'enthalpie de la réaction:

$$\Delta H \simeq 33 \text{ Kcal/Mole}$$

## 3 - Scission de 7 par le diphénylméthane :

- Appareil type B
- Réactifs:

7:10,2g (0,02M)

$Ph_2CH_2$:13,6g (0,08M)

Le mélange est chauffé à 160° pendant 12h; d'abord coloré en rouge par suite de la scission de 7 en radicaux libres, il se décolore progressivement. Le mélange (diphénylméthoxy)triméthylsilane, 8 et diphénylméthane en excès est ensuite distillé; $Eb_1$=80-120° . 8 est dosé en CPV (colonnes Si 20%, 200°) (Rdt=88%).

## 4 - Scission de 7 par le magnésium dans le HMPT-

### a -en l'absence de chlorosilane:

- Appareil type A : mais en supprimant le balayage d'argon; (il semble en effet que la présence d'oxygène catalyse la réaction)
- Réactifs:

7 : 10,2g (0,02M)

Mg : 0,48g (0,02at-g)

HMPT: 50$cm^3$

Le mélange des trois réactifs est chauffé à 100°; on observe la dissolution de 7 et l'apparition de la couleur rouge des radicaux libres. Brutalement la coloration rouge disparaît, remplacée par une coloration bleue qui se développe au niveau du magnésium. On prolonge le chauffage pendant 8h. Le mélange a alors pris une teinte brune. Après refroidissement on hydrolyse en milieu neutre: on observe l'apparition d'un précipité de $Mg(OH)_2$ (solubilisé par acidification par l'acide chlorhydrique). Après extraction à l'éther, neutralisation et séchage de la phase éthérée sur $Na_2SO_4$, les solvants et produits légers sont

éliminés sous pression réduite. Par distillation on recueille 6,8g d'un mélange de benzhydrol, dû à l'hydrolyse de 8, et de benzophénone ($E_1$=115-125°C). Par cristallisation, dans le pentane, de ce mélange, on obtient 4,8g de benzhydrol (F=68°) caractérisé par son spectre IR identique au spectre d'un échantillon commercial.

Remarques: 1 - Un spectre RMN effectué avant hydrolyse sur le produit brut de la réaction révèle la présence de 8.
2 - Même en opérant sous balayage de gaz inerte, la formation de benzophénone ne peut être évitée.

b - En présence de triméthylchlorosilane :

obtention de 9

- Appareil type A
- Réactifs:

7 : 15,3g (0,03M)
Mg: 0,75g (0,03at-g)
$Me_3SiCl$: 15g (0,15M)
HMPT: 25cm$^3$

Les réactifs sont mélangés et chauffés 8h. à 100-110°C. Après hydrolyse, acide du fait du gros excès de chlorosilane, on extrait à l'éther, sèche la phase éthérée sur $Na_2SO_4$. Par distillation on recueille 13g de 9 ($Ph_2C(OSiMe_3)SiMe_3$): $E_{0,5}$=120-125°C (Rdt=65%).

Cette fraction est reprise au méthanol et la solution est refroidie dans un bain réfrigérant acétone-carboglace ( -60°). 9 cristallise; il est essoré rapidement et lavé au méthanol préalablement refroidi à -60°C: F=33-34°C. Cependant le produit n'est pas parfaitement pur: il est souillé d'une faible quantité de 12 ($Ph_2C(SiMe)_2$) ainsi que le montre une chromatographie en phase vapeur (colonnes:Si20%-240°C). Ce composé est identique à celui préparé directement à partir de la benzophénone. (cf paragraphe suivant).

## II - REACTIONS DE O-SILYLATION ET DE O-ET C-SILYLATION

### A - REACTIONS DANS LE HMPT

#### 1 - O-Silylation- Synthèse de 8

- Appareil type A
- Réactifs :

$Ph_2CO$ : 18g (0,1M)
Mg : 2,4g (0,1at-g)
$Me_3SiCl$: 10,8g (0,1M)
HMPT : 36g

Le triméthylchlorosilane est coulé goutte à goutte dans le mélange benzophénone, magnésium, HMPT chauffé préalablement à 80°C (température du mélange réactionnel). La réaction est exothermique. On règle la vitesse d'addition du $Me_3SiCl$ de façon à ne pas dépasser 90°C. D'abord coloré en bleu, le mélange devient rouge foncé. On maintient la température de 90° pendant 1h. supplémentaire. Après refroidissement, 50cm$^3$ de pentane puis une solution aqueuse saturée de $NH_4Cl$ sont ajoutés, en agitant, au contenu du ballon. Le mélange se décolore, les produits organiques passent en solution dans le pentane. Cette phase est décantée, neutralisée et séchée sur $Na_2SO_4$. Après élimination du pentane, 8 est distillé ($Eb_1$=115-120°) (Rdt=12,3g : 48%). Une CPV (sur colonnes carbowax) montre que cette fraction contient environ 10% de 9. Par hydrolyse de 8 en milieu acide, on obtient du benzhydrol.

IR: $\rho$(Me-Si) = 745 et 840cm$^{-1}$; $\delta_s$($Me_3Si$)=1250cm$^{-1}$;

$\nu$(C-O-Si)=1065cm$^{-1}$.

RMN:

A $\delta$ = 0,11 ppm: un singulet (9H) pour les protons du groupe $SiMe_3$

A $\delta$ = 5,86 ppm: un singulet (1H) pour le proton benzylique

Entre $\delta$ = 7ppm et 7,7ppm un massif complexe (10H) pour les protons aromatiques

## 2 - Réaction de O- et C-silylation

### a - Synthèse de 9 $Ph_2C(SiMe_3)(OSiMe_3)$

-Appareil type A

- Réactifs:

$Ph_2CO$: 36g (0,2M)
Mg: 4,8g (0,2at-g)
$Me_3SiCl$: 54g (0,5M)
HMPT: 160cm$^3$

La benzophénone, en solution dans 100cm$^3$ de HMPT est ajoutée goutte à goutte au mélange $Me_3SiCl$, Mg, HMPT (60cm$^3$). La réaction est exothermique et la vitesse de l'addition est réglée de façon à ce que la température ne dépasse pas 40°C. Lorsque l'addition est terminée on maintient cette température, par chauffage, pendant 24h. On hydrolyse ensuite (après refroidissement) dans de l'eau glacée (l'excès de $Me_3SiCl$ est suffisant pour acidifier la solution). Après extraction de la phase éthérée, neutralisation puis séchage sur $Na_2SO_4$ on recueille par distillation (Eb 0,5=120-125°) 47g de 9 (Rdt=72%). 9 cristallise dans le méthanol à 0° (F=48°C)- On obtient par cette méthode un produit plus pur que celui obtenu à partir de 7. 9 a été identifié par RMN (fig.n°6) par IR (fig. n°7), spectographie de masse (M=328) et microanalyse.

-Microanalyse:

| | C % | H % | Si % |
|---|---|---|---|
| calculé % pour $C_{19}H_{28}Si_2O$ | 69,5 | 8,53 | 17,09 |
| trouvé % | 70,07 | 8,43 | 17,06 |

### b - Hydrolyse de 9: obtention de 23 :

-Appareil type A

- Réactifs : 9 32,8g (0,1M)

$H_2O$ : 20cm$^3$- HCl concentré 3cm$^3$

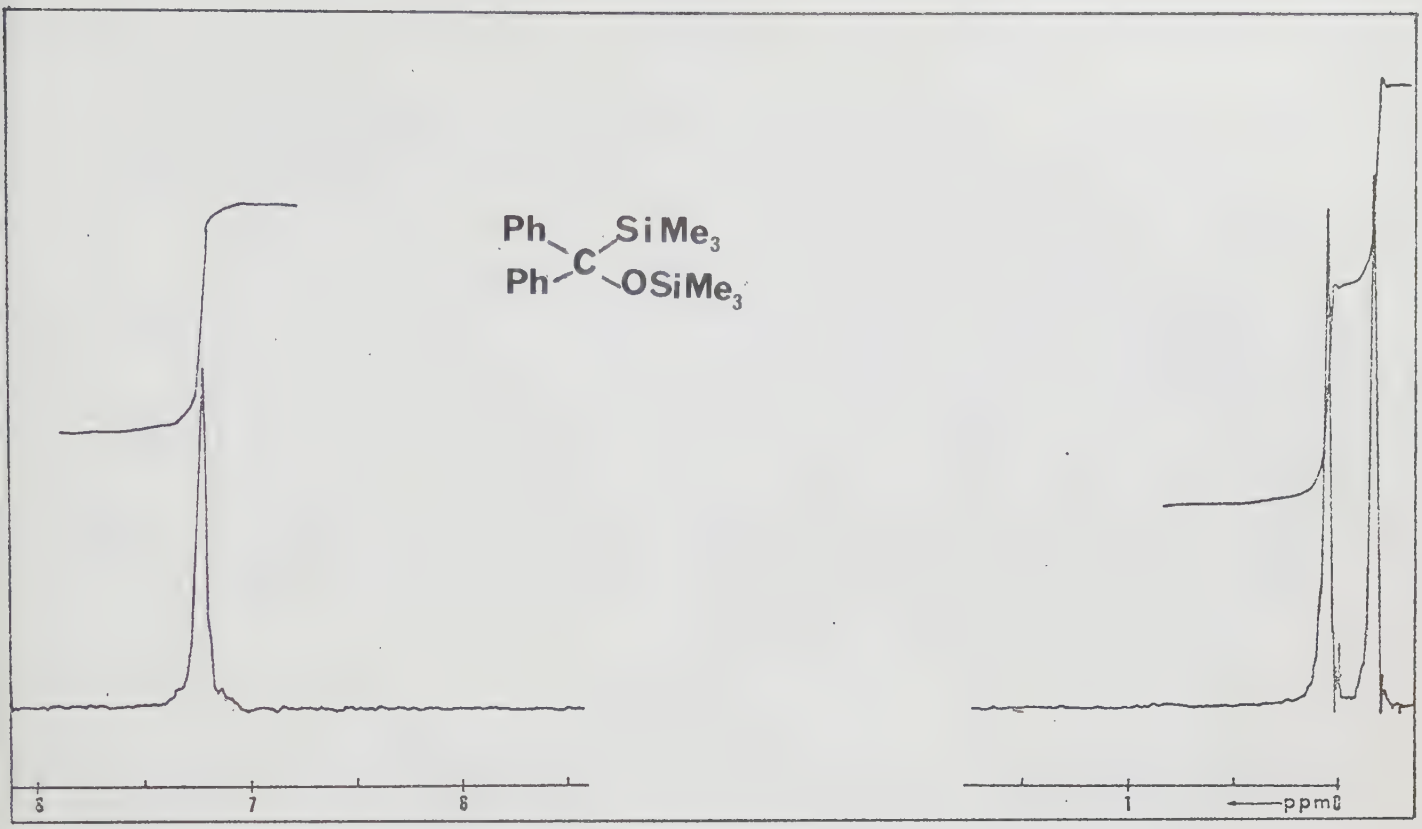



Figure n° 6

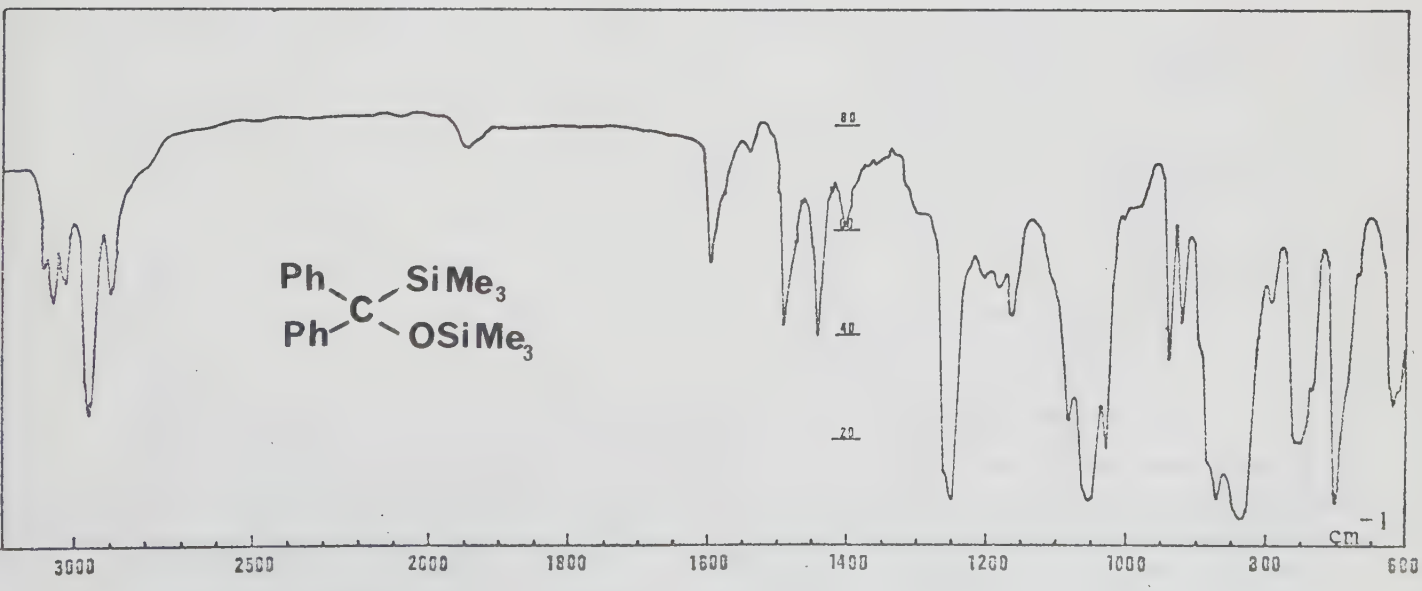



Figure n° 7

éthanol: 50cm$^3$- acétone: 50cm$^3$

Les réactifs sont mélangés et chauffés au reflux pendant 12h. Les solvants sont ensuite éliminés sous pression réduite. La phase aqueuse résiduelle est reprise à l'éther. Après neutralisation et séchage de la phase éthérée puis évaporation de l'éther, on obtient un produit pâteux. Celui-ci est dissous dans le pentane et cette solution est refroidie à -50°C. 23 cristallise. Il est essoré, lavé deux fois au pentane préalablement refroidi à -50°C mais ne peut être recristallisé vu sa grande solubilité dans tous les solvants. Il est séché sur plaque poreuse F=59°C-(Rdt=12,6g-49,2%). 23 a été caractérisé par ses spectres IR (fig. n°8) et RMN (fig n°9), par microanalyse et spectrographie de masse (M=256).

| -Microanalyse : | C % | H % | Si % |
|---|---|---|---|
| calculé % pour $C_{16}H_{20}SiO$ | 75,01 | 7,83 | 10,93 |
| trouvé % | 75,31 | 7,84 | 10,56 |

c - Réduction de 9

α - Réduction de 24

- Appareil : Appareil à distiller muni d'une colonne à 3 spires. Le récepteur est relié, par l'intermédiaire d'une colonne à chlorure de calcium et d'un flacon de garde, à un barbotteur à soude afin de fixer le $SO_2$ qui se dégage.

- Réactifs:

9: 8,1g (0,025M)

$SOCl_2$: 11,9g (0,1M)

Le mélange de 9 et de chlorure de thionyle est chauffé à une température de 100° (température du bain). Un mélange de $Me_3SiCl$ et de $SOCl_2$ distille lentement entre 58 et 65°, la formation de $Me_3SiCl$ étant contrôlée en CPV. Quand la température atteint 67°, l'excès de $SOCl_2$ est éliminé sous vide puis 24 est distillé ($Eb_1$ 142-145°).(litt. $Eb_3$=150-151°(126))(Rdt=6g-97%)

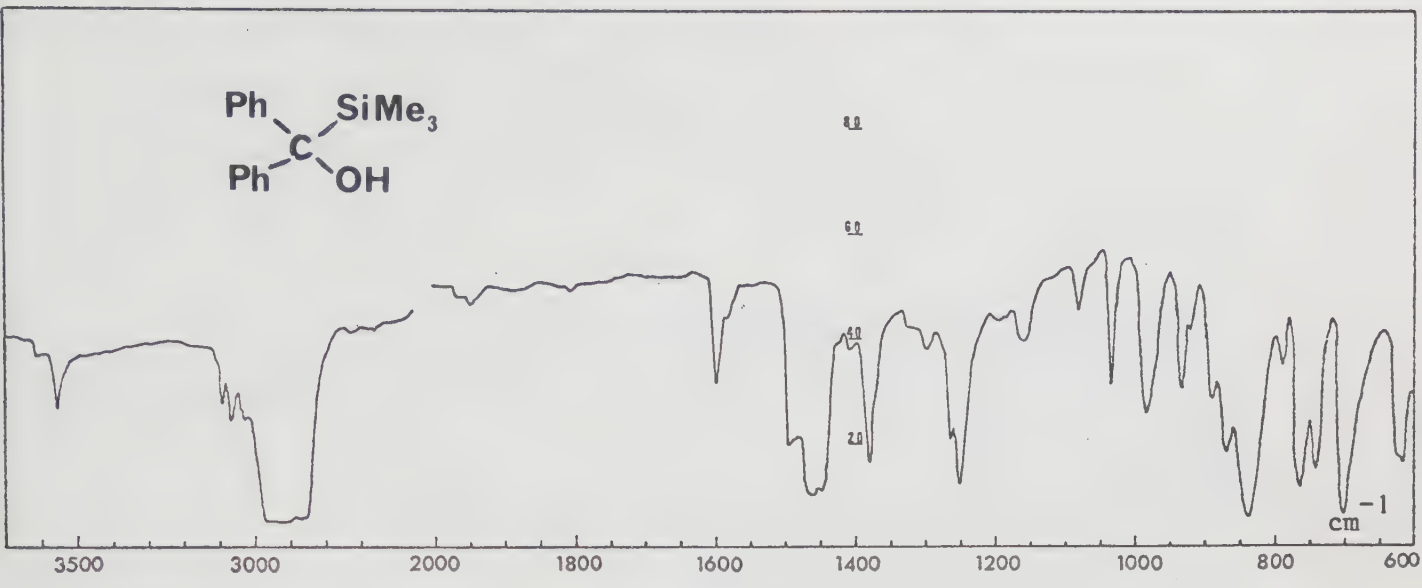



Figure n° 8

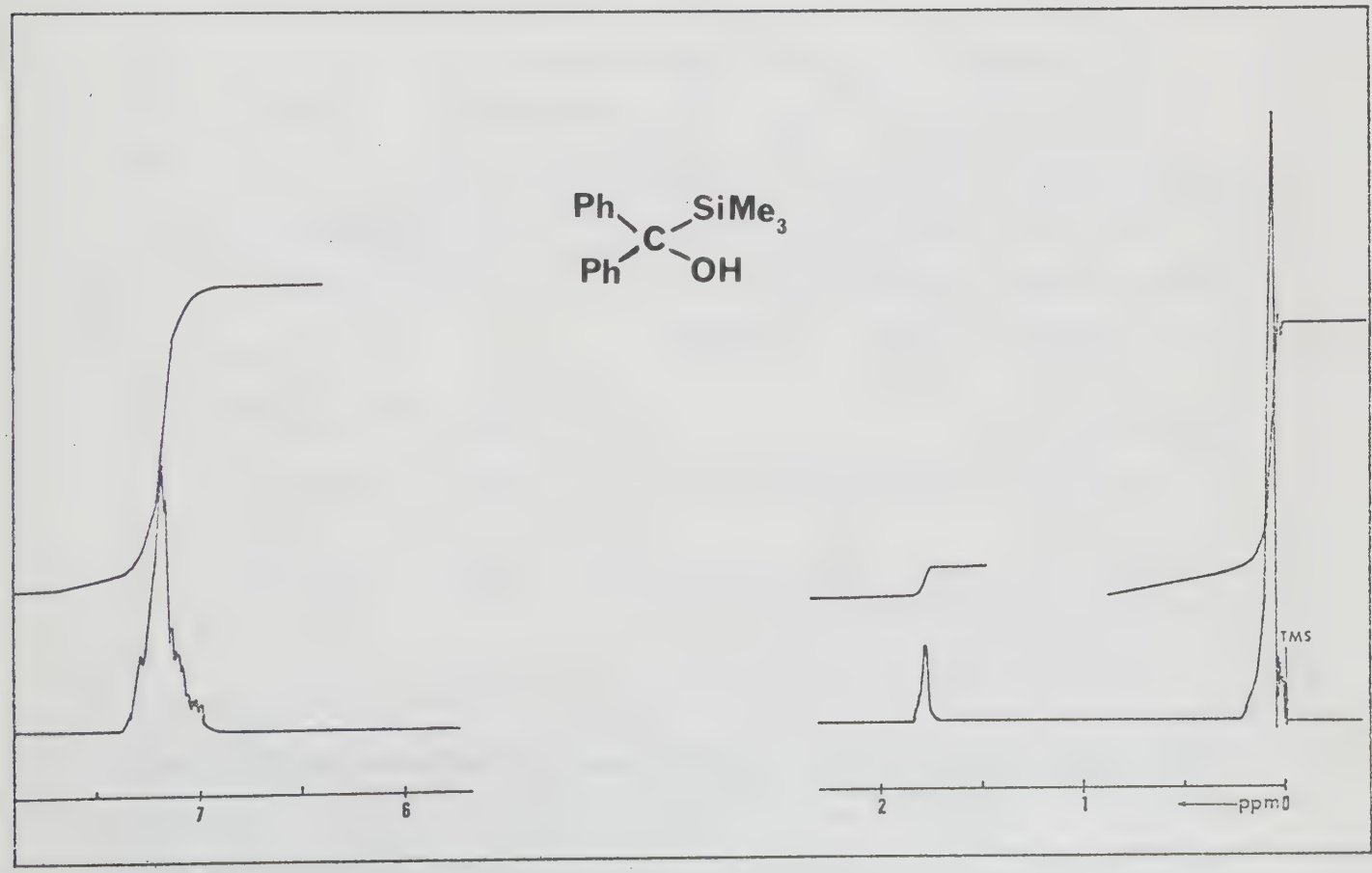



Figure n° 9

Le spectre IR montre, par rapport à celui du produit de départ, la disparition de la bande $\nu$ (C-O-SiMe$_3$) à 1055cm$^{-1}$ et l'apparition à 650cm$^{-1}$ d'une nouvelle bande d'absorption qui pourrait être attribuée au vibrateur C-Cl. La structure du produit a été confirmée par sa réduction.

### $\beta$ - Obtention de 11

- Appareil type B
- Réactifs :

| | | |
|---|---|---|
| 24 : | 5,5g | (0,02M) |
| $Et_3SiH$: | 11,6g | (0,1M) |
| $NiCl_2$: | 0,5g | (0,039M) |

Le chorure de nickel est d'abord chauffé au reflux du triéthylsilane pendant 2h. le milieu réactionnel noircit (formation de nickel). Après refroidissement, nous introduisons 24 et chauffons le mélange à 120° pendant 12h. puis nous distillons:

2,8g de $Et_3SiCl$, ($E_{30}$:60°C)

et 4,1g de 11 (Rdt=85%) ($E_1$:145-6°C)

11 est recristallisé dans le méthanol F=73°C.

11 a été également préparé à partir du diphénylméthane par la méthode de A.G. BROOK et coll. (25). Les spectres RMN et IR des deux échantillons sont identiques.

| -Microanalyse : | C % | H % | Si % |
|---|---|---|---|
| calculé % pour $C_{16}H_{20}Si$: | 80,0 | 8,34 | 18,03 |
| trouvé % | 79,84 | 8,42 | 17,92 |

Spectrographie de masse M=240.

-RMN:

A $\delta$ = 0ppm, un singulet (9H) se confondant avec le TMS pour les protons du groupe $SiMe_3$.

A $\delta$ = 3,41ppm, un singulet pour le proton benzylique (1H)

A $\delta$ = 7,12ppm, un singulet (10H pour les protons aromatiques)

-IR :

$\rho$ (Me-Si): 750cm$^{-1}$ et 835cm$^{-1}$

$\delta_s$ ($Me_3Si$): 1250cm$^{-1}$

Remarque: Nous constatons également la disparition de la bande d'absorbtion à 650cm$^{-1}$ que nous avions attribuée à $\nu$(C-Cl) dans le spectre de 24.

3 - Réduction totale du carbonyle: obtention de 12

- Appareil type A
- Réactifs :

9 : 16,1g (0,05M)
Mg : 1,8g (0,065at-g)
$Me_3SiCl$: 21,6g (0,2M)
HMPT 80cm$^3$

Les réactifs sont mélangés et chauffés à 100-110° pendant 36h. Après refroidissement on hydrolyse (l'hydrolyse est acide du fait de l'excès de $Me_3SiCl$), extrait à l'éther, neutralise et sèche la phase éthérée sur $Na_2SO_4$. Les solvants sont ensuite éliminés sous pression réduite. 12 cristallise. Par recristallisation dans l'éthanol F=108° (Rdt=7,9g : 65%).

-Microanalyse :

| | C % | H % | Si % |
|---|---|---|---|
| calculé % pour $C_{19}H_{28}Si_2$ | 73,08 | 8,97 | 17,95 |
| trouvé % | 73,18 | 9,02 | 17,51 |

-IR : $\rho$ (Me-Si) = 750cm$^{-1}$ et 840cm$^{-1}$; $\delta_s$ ($Me_3Si$) = 1250cm$^{-1}$

-RMN:

A $\delta$ = 0,09ppm: 1 singulet (18H) pour 2 groupes $SiMe_3$

A $\delta$ = 7,16ppm ;1 singulet (10H) pour les protons des groupes phényles.

Spectrométrie de masse: M=312

## B - REACTION DANS LE THF: OBTENTION DE 13

- Appareil type A
- Réactifs:

$Ph_2CO$: 18,2g (0,1M)
$Me_3SiCl$: 64,8g (0,6M)
Mg : 7,2g (0,3M)
HMPT $5cm^3$ - THF $40cm^3$

La benzophénone en solution dans $30cm^3$ de THF est ajoutée au mélange des autres réactifs préchauffé à 60°. A la fin de l'addition on chauffe à 80°; cette température est maintenue pendant 48h.. Le magnésium ne disparaît pas complétement. Après refroidissement on hydrolyse par de l'eau acidulée glacée; on extrait à l'éther et sèche la phase éthérée sur $Na_2SO_4$. 13 est obtenu par distillation: $Eb_{0,3}$=135-140° (Rdt= 5,2g: 16%). ( De nombreux autres produits se forment au cours de cette réaction dont 7,8,9, et des produits d'ouverture du THF). 13 a été purifié par chromatographie sur colonne de silice (hauteur 135cm; éluant: pentane). Il a été caractérisé par IR, (fig. n°10) RMN, (fig. n°11), spectrométrie de masse (M=312).

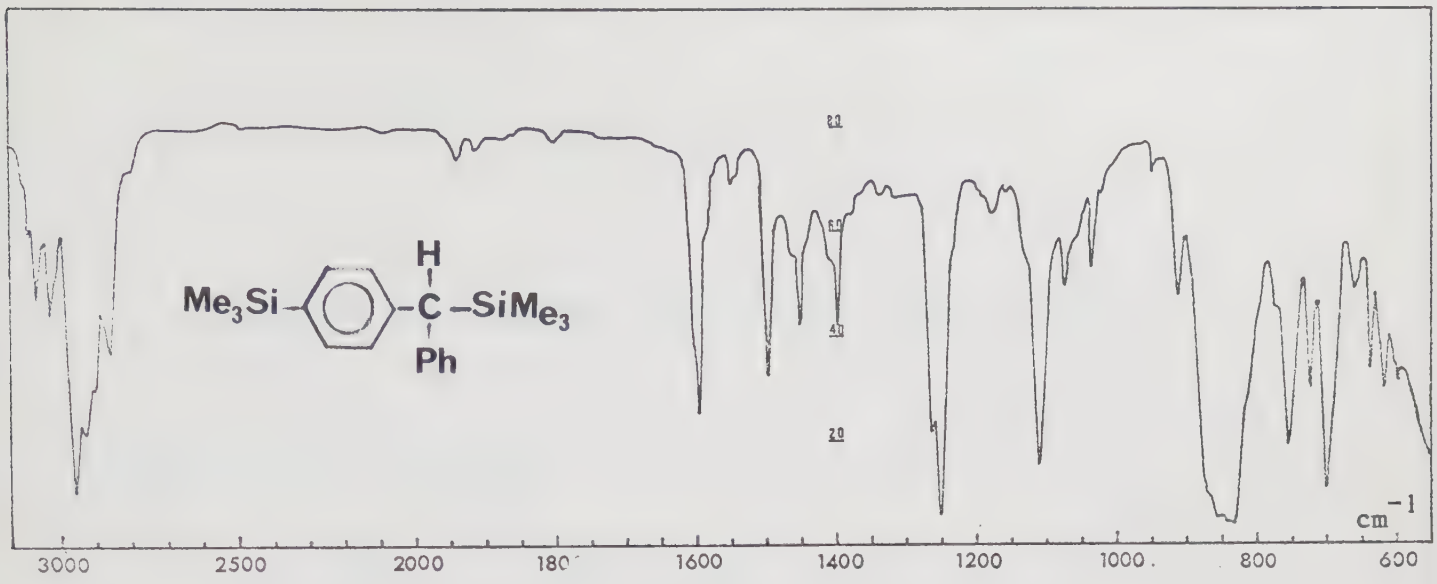



Figure n° 10

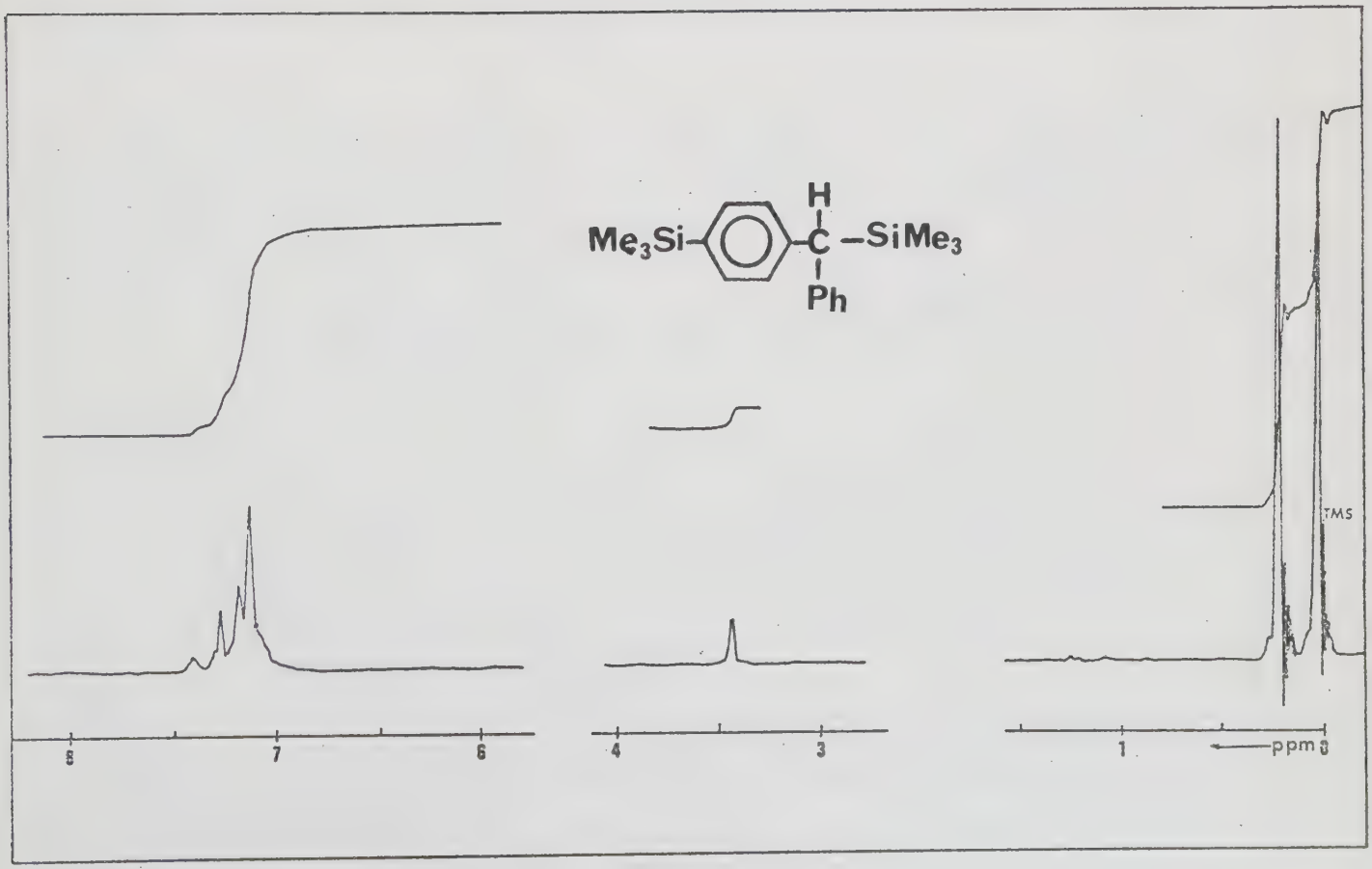



Figure n° 11

# (A) - C H A P I T R E - III-

## SILYLATION DU BENZALDEHYDE ET DE L'ACETOPHENONE

### I - DUPLICATION REDUCTRICE

#### A - PREPARATION DE 25 ET 26

Ces deux composés se préparent comme 7 mais sont distillés avant d'être cristallisés (en effet ils ne se scindent en radicaux libres qu'à température très élevée). La séparation des isomères thréo et érythro est réalisée par cristallisation fractionnée dans le méthanol. Le tableau XII regroupe les constantes physiques et les données physicochimiques relatives à ces composés.

Remarques : Dans le cas de l'acétophénone nous avons identifié en CPV de faibles pourcentages d'alcoxy-et d'énoxysilanes correspondants, obtenus dans ces conditions opératoires.

#### B - REDUCTION DE 25: obtention de 55 $(PhCHSiMe_3)_2$

- Appareil type A
- Réactifs :

25 : 8,9g (0,025M) (isomère érythro)
$Me_3SiCl$ : 21,6g (0,2M)
Mg : 2,4g (0,1at-g)
HMPT 50cm$^3$ - $TiCl_4$ 0,5g

---

* Lorsque les réactions de silylation réductrice ont lieu en présence de catalyseur il faut opérer avec un large excès de magnésium et de chlorosilane étant donnée la formation, dans ces conditions, de $Me_6Si_2$ et $Me_6Si_2O$ (13).

T A B L E A U - XII -

| | | 25 érythro | 25 thréo | 26 érythro | 26 thréo |
|---|---|---|---|---|---|
| Constantes Physiques | Eb° (mmHg) | | | 145-147 (0,8) | 145-147 (0,8) |
| | F° C | 78 | | 113 | 76 |
| IR | $\rho$ (Me-Si) | | | 760-840 | |
| | $\delta_s$ ($Me_3Si$) | | | 1255 | |
| | $\nu$ (C-O-Si) | | | 1150 | |
| RMN $\delta$ (ppm) | O-$SiMe_3$ | -0,32 | -0,05 | -0,18 | -0,02 |
| | H | 4,35 | 4,52 | | |
| | Me | | | 1,39 | 1,71 |
| | massif Ar. | 7-7,5 | 6,95-7,18 | 6,60-7,1 | 7,0-7,62 |
| Analyse % | C calculé | 67,04 | | 68,39 | |
| | C trouvé | 67,17 | | 68,44 | |
| | H calculé | 8,38 | | 8,80 | |
| | H trouvé | 8,50 | | 8,80 | |
| | Si calculé | 15,64 | | 14,5 | |
| | Si trouvé | 15,71 | | 14,42 | |

Les réactifs sont mélangés et chauffés à 90-100°C pendant 16h. Après refroidissement on procède à l'hydrolyse (acide du fait de l'excès de chlorosilane). Après extraction à l'éther, neutralisation et séchage de la phase éthérée, les fractions légères sont éliminées sous pression réduite. 55 cristallise; il est essoré, lavé au méthanol froid et séché (Rdt= 6,9g: 85% )

F(méthanol) =153°C. )

- IR : $\rho$(Me-SI): 745 et 835 $cm^{-1}$; $\delta_s$ ($Me_3Si$): 1250 $cm^{-1}$ .
- RMN : $\delta$ = - 0,61 ppm pour les protons du groupe $SiMe_3$ (18 H).
  $\delta$ = 2,7 ppm pour les protons benzyliques (2H).
  $\delta$ = 7,21 ppm pour les protons des groupes aromatiques(10H)
- Microanalyse :

| | C% | H% | Si% |
|---|---|---|---|
| calculé % pour $C_{20}H_{30}Si_2$ | 73,61 | 9,20 | 17,18 |
| trouvé % | 73,90 | 9,15 | 16,90 |

## II- REACTION DE O- ET C- SILYLATION

### A- SYNTHESE DES ALCOXYSILANES C-SILICIES

#### 1- Préparation de 27 : $PhCHSiMe_3(OSiMe_3)$

- Appareil type A
- Réactifs:

| | |
|---|---|
| PhCHO | 10,6g (0,1M) |
| Mg | 2,4g (,1 at-g) |
| $Me_3SiCl$ | 32,4g (0,3M) |
| HMPT | 180 $cm^3$ |

Le benzaldéhyde , dissous dans 50 $cm^3$ de HMPT est ajouté au mélange des trois réactifs préalablement chauffé à 130°C ( 90°C à l'interieur du ballon) . Lorsque l'addition, effectuée en maintenant le chauffage est terminée , on chauffe à 140°C pendant 1h. Après refroidissement , on hydrolyse avec une solution saturée de chlorure d'ammonium afin d'éviter 1' hydrolyse de 27

beaucoup plus facilement hydrolysable que son homologue 9, dérivé de la benzophénone. Après extraction à l'éther, neutralisation et séchage de la phase éthérée, 27 est distillé ($Eb_{25}$=115°C); Rdt=15,6g (62%).

27 a été caractérisé par IR, RMN, microanalyse et spectrographie de masse: cf tableau XIII

2 - Préparation de 29 : $PhMeCSiMe_3(OSiMe_3)$

- Appareil type A
- Réactifs :

| | | |
|---|---|---|
| Ph CO(Me): | 12g | (0,1M) |
| $Me_3SiCl$: | 64,8g | (0,6M) |
| Mg: | 9,6g | (0,4at-g) |
| HMPT | 180cm$^3$ | |

On opère ici avec un très gros excès de magnésium et triméthylchlorosilane mais la réaction est suivie en chromatographie en phase gazeuse de façon à arrêter le chauffage dès que débute la réaction de réduction totale du carbonyle.

L'acétophénone diluée dans 50cm$^3$ de HMPT est introduite goutte à goutte dans le mélange $Me_3SiCl$, Mg, HMPT (130cm$^3$) chauffé à 120-130° (température du mélange réactionnel: 90°). Après la fin de l'addition, le mélange est encore maintenu à cette température pendant 1h.; il est ensuite refroidi et hydrolysé ( l'hydrolyse est acide en raison de l'excès de $Me_3SiCl$). Après extraction à l'éther, neutralisation, séchage de la phase éthérée sur $Na_2SO_4$, le solvant et les produits légers sont éliminés sous pression réduite puis 29 est distillé: $Eb_1$=95-96°C (Rdt=20g:75%). Ses caractéristiques physicochimiques ainsi que sa microanalyse sont données dans le tableau XIII.

## B - PROPRIETES DE 27 ET 29

### 1 - Hydrolyse de 27 : obtention de $PhCHSiMe_3OH$: 28

- Appareil de type B

T A B L E A U - XI

| | | 27 | 28 | 29 | 30 |
|---|---|---|---|---|---|
| IR ($cm^{-1}$) | $\rho$ (Me-Si) | 755-840 | 750-840 | 755-840 | 760-840 |
| | $\delta_s$ ($Me_3Si$) | 1252 | 1245 | 1245 | 1250 |
| | $\nu$ (C-O-Si) | 1055 | | 1070 | |
| | $\nu$ (OH) | | 3045 | | 3422 |
| RMN (ppm) (ref:TMS) | *$SiMe_3$ | - 0,08 | -0,03 | -0,11 | -0,1 |
| | $OSiMe_3$ | 0 | | +0,08 | |
| | Hbenz. | 4,38 | 4,34 | - | |
| | Me | | | 1,69 | 1,5 |
| | OH | | 3,05 | | 1,9 |
| | massif Aromatique | 7,09 | 7,12 | 7,19 | 7,16 |
| Analyse % | C calculé | 61,90 | 66,66 | 63,16 | |
| | C trouvé | 61,87 | 66,75 | 63,36 | |
| | H calculé | 9,52 | 8,88 | 9,77 | |
| | H trouvé | 9,24 | 8,99 | 9,78 | |
| | Si calculé | 22,22 | 15,55 | 21,05 | |
| | Si trouvé | 22,32 | 15,55 | 20,98 | |
| Spectrométrie de masse | MASSE MOLAIRE | 252 | 180 | 266 | 194 |

* L'attribution des signaux relatifs aux groupes triméthylsilyles ($C-SiMe_3$) et ($C-OSiMe_3$) a été effectuée par comparaison entre le spectre de l'alcoxysilane et celui de l'alcool: en effet le remplacement d'un $C-O-SiMe_3$ par un OH n'entraîne pas de variations importantes des déplacements chimiques des autres protons.

- Réactifs :

27: 5g (0,02M)

$H_2O$: 2cm$^3$; HCl: 0,2cm$^3$

éthanol: 25cm$^3$, acétone: 25cm$^3$

Le mélange des réactifs est chauffé au reflux de l'éthanol pendant 48h. Après refroidissement on chasse le solvant sous pression réduite puis on extrait la phase aqueuse résiduelle à l'éther. La phase éthérée est neutralisée et séchée sur $Na_2SO_4$. L'éther et le siloxane sont éliminés sous pression réduite et 29 est distillé : $Eb_{25}$=128° (Rdt=1,0g:76%). Cet alcool est chromatographiquement pur (colonnes carbowax). Les caractéristiques physicochimiques de 28 sont rassemblées dans le tableau XIII.

2 - Hydrolyse de 29 : obtention de $PhMeCSiMe_3OH$: 30

Cette hydrolyse est conduite de la même façon que celle de 27. 30 ($Eb_1$=85-86°C) est obtenu avec un rendement de 81%. Ses caractéristiques physicochimiques sont groupées dans le tableau XIII.

3 -Préparation de l'α-triméthylsilylstyrène: 33

- Appareil à distiller muni d'une colonne à 3 spires.
- Réactifs :

29 : 13,3g (0,05M)

$H_2SO_4$: 4g

Les réactifs sont mélangés et chauffés jusqu'à ce que distille le mélange $H_2O$,$Me_6Si_2O$. Au bout de 5minutes environ le milieu réactionnel noircit: le chauffage est alors arrêté; après refroidissement, on hydrolyse, neutralise au carbonate de sodium, extrait à l'éther et sèche la phase éthérée sur $Na_2SO_4$. 33 est distillé: $Eb_3$=52°C. (Rdt=6,6g:75%).

- RMN

A $\delta$ = 0,3ppm, un singulet (9H) pour les protons du groupe $SiMe_3$

Les deux protons vinyliques non équivalents résonent sous forme d'un spectre AB centré à 5,98 ppm .

A $\delta$ = 7,46 ppm ,un singulet (5H) pour les protons du groupe phényle.

| --Microanalyse: | C% | H% | Si% |
|---|---|---|---|
| calculé % pour $C_{11}H_{16}Si$ | 74,92 | 9,15 | 15,93 |
| trouvé % | 75,02 | 9,20 | 15,95 |

## III- REDUCTION TOTALE DU CARBONYLE

### A- A PARTIR DU BENZALDEHYDE : OBTENTION DE 31

- Appareil de type A
- Réactifs:

PhCHO : 10,6g (0,1M)
$Me_3SiCl$: 64,8g (0,1M)
Mg : 7,2g (0,3 at-g)
HMPT : 180 $cm^3$

La réaction est conduite exactement comme lors de la synthèse de 27 (cf p. 141 ) mais on prolonge le temps de chauffage (trois jours). On peut suivre en CPV (colonnes Si 20%) la formation puis la réduction de 27 . Aprés hydrolyse acide, extraction à l'éther,séchage de la phase éthérée sur $Na_2SO_4$,le solvant et $Me_6Si_2O$ sont éliminés sous pression réduite et 31 est distillé :$Eb_{25} \equiv 123°C$ (Rdt =7,8g) .

- IR : $\rho$(Me-Si): 750 $cm^{-1}$ et 840 $cm^{-1}$; $\delta_s(Me_3Si)$: 1250 $cm^{-1}$

- RMN

A $\delta$ =0 ppm, un singulet(18H) pour les protons des groupes $SiMe_3$ .

A $\delta$ = 4,36 ppm un singulet (1H) pour le proton benzylique

A $\delta$ = 7,1 ppm un singulet (5H) pour les protons du groupe aromatique.

| - Microanalyse: | C % | H % | Si % |
|---|---|---|---|
| calculé%pour $C_{13}H_{24}Si_2$ | 66,1 | 10,1 | 23,7 |
| trouvé % | 66,21 | 10,13 | 23,37 |

-spectrométrie de masse: M = 236

## B - A PARTIR DE L'ACETOPHENONE : OBTENTION DE 32

Cette réaction est réalisée dans les mêmes conditions que celle conduisant à la synthèse de 29 mais le temps de chauffage est augmenté de 3jours et la formation de 32 au détriment de 29 est suivie en CPV.

Caractérisation de 32 :

-IR : $\rho$ (Si-Me): $760cm^{-1}$ - $830cm^{-1}$
$\delta_s$ ($SiMe_3$): $1250cm^{-1}$

-RMN :

A $\delta$ = Oppm un singulet (18H) pour les protons des deux groupes $SiMe_3$

A $\delta$ = 1,39ppm un singulet (5H) pour les protons du groupe Me

A $\delta$ = 7,12ppm un singulet (5H) pour les protons aromatiques.

Spectrométrie de masse : M=250

| Microanalyse : | C % | H % | Si % |
|---|---|---|---|
| calculé % pour : $C_{14}H_{26}Si_2$ | 67,20 | 10,41 | 22,48 |
| trouvé % : | 66,76 | 10,38 | 22,57 |

B

# SILYLATION REDUCTRICE DE DERIVES ALLYLIQUES OU BENZYLIQUES

# Ⓑ- C H A P I T R E - I -

## SILYLATION REDUCTRICE DES ALCOXYSILANES ET ALCOOLS

Le mode opératoire variant peu avec les différents essais, nous décrirons en détail la réduction de l'alcool benzylique par exemple, et signalerons seulement les variantes spécifiques des autres manipulations. Rappelons que le mode opératoire concernant les silylations réductrices sans catalyseur des alcoxysilanes siliciés a déjà été décrit (cfp 135).

### I - SILYLATION REDUCTRICE DE L'ALCOOL BENZYLIQUE

-Appareil type B

- Réactifs :

| | | |
|---|---|---|
| $PhCH_2OH$: | 5,4g | (0,05M) |
| Mg: | 4,8g | (0,2at-g) |
| $Me_3SiCl$: | 21,6g | (0,2M) |
| HMPT | $60cm^3$ | |

L'alcool benzylique dissous dans $20cm^3$ d'HMPT est ajouté lentement au mélange Mg, $Me_3SiCl$, HMPT ($40cm^3$). Une réaction violente se produit accompagnée d'un dégagement gazeux abondant. Il est quelquefois nécessaire de refroidir par un bain d'eau glacée. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on introduit dans le mélange une goutte de tétrachlorure de titane (0,01g environ). On chauffe alors à 110-120°C pendant 24h. Après refroidissement le mélange est hydrolysé par de l'eau glacée, extrait à l'éther, neutralisé et séché. Par distillation, on recueille une fraction $Eb_{25}$: 85-90°C. Une chromatographie de cette fraction montre à côté du benzyltriméthylsilane attendu, un peu d'alcool benzylique de départ et du benzyloxytriméthylsilane intermédiaire. Une redistillation de cette fraction avec une colonne à bande tour

nante, type Cadiot, donne 4,2g (Rdt=51%) de benzyltriméthylsilane pratiquement pur. Les spectres RMN et IR sont identiques à ceux d'un échantillon de benzyltriméthylsilane obtenu par une autre voie, ($PhCH_2MgCl+Me_3SiCl$ par exemple). Une chromatographie effectuée sur les têtes de distillation décèle des traces de toluène.

## II - SILYLATION REDUCTRICE DES AUTRES ALCOOLS

### A - REDUCTION DU DIPHENYLMETHANOL

#### 1 - Obtention du(diphényl-méthyl)triméthylsilane:

Dans ce cas, nous avons effectué deux essais différant par la nature de l'alcoxysilane intermédiaire :

a) alcoxysilane intermédiaire: (diphényl méthoxy)triméthylsilane:

- le mode opératoire est le même que précédemment. Cependant il est inutile de distiller le (diphényl - méthyl)triméthylsilane 11, il cristallise après élimination de l'éther. Recristallisé dans le méthanol, il fond à 73°C. une chromatographie sur la phase éthérée montre la présence de traces de diphénylméthane.

b) alcoxysilane intermédiaire: (diphénylméthoxy)triéthylsilane :

- à une suspension de 4, 8g (0,2M) de magnésium en poudre dans un mélange de 40g d'HMPT et de 7,6g (0,05M) de triéthylchlorosilane, on ajoute d'abord goutte à goutte 9g (0,05M) de diphénylméthanol. Quand le dégagement gazeux se ralentit, on chauffe le mélange à 110° pendant 1h. Après quoi on ajoute 15g (0,15M) de triméthylchlorosilane et une goutte de $TiCl_4$. On termine la réaction comme précédemment.

On obtient le (diphénylméthyl)triméthylsilane (F=73°C) et on identifie le siloxane mixte $(CH_3)_3SiOSi(C_2H_5)_3$ par chromatographie en phase gazeuse(colonnes Si 20%; 200°C)

2 - Obtention du (diphénylméthyl)triméthylgermane

Les conditions expérimentales sont les mêmes que dans la préparation de l'homologue silicié: F=73°C(méthanol)

B - SILYLATION REDUCTRICE DU TRIPHENYLMETHANOL

Le (triphénylméthoxy)triméthylsilane étant d'abord préparé au sein du milieu réactionnel, comme précédemment décrit (cfp106) mais en présence d'un excès de triméthylchlorosilane, on introduit une goutte de $TiCl_4$ et on maintient la température à 50-60°C pendant 6h.

Après hydrolyse et extraction, le (triphénylméthyl)triméthylsilane, 52, cristallise: F=170-171°C (méthanol).

C - SILYLATION REDUCTRICE DE L'ALCOOL ALLYLIQUE

Nous avons opéré comme pour le benzyltriméthylsilane. Nous avons obtenu l'allyltriméthylsilane par distillation ( colonne à bande tournante de type Cadiot): $Eb_{760}$=82°-83°C.

Les spectres IR et RMN sont identiques à ceux d'un échantillon d'allyltriméthylsilane préparé par action du système "S" sur le chlorure d'allyle(35).

## (B) - C H A P I T R E - II -

### SILYLATION REDUCTRICE D'AUTRES COMPOSES BENZYLIQUES ou ALLYLIQUES

Comme avec les alcools, nous décrirons cette réaction dans le cas de l'un d'eux seulement, l'éther de benzyle et d'allyle; les autres réductions sont réalisées dans des conditions opératoires identiques :

-Appareil type A

-Réactifs:

| | | |
|---|---|---|
| $PhCH_2-O-CH_2-CH=CH_2$ | 14,8g | (0,1M) |
| $Me_3SiCl$: | 54g | (0,5M) |
| Mg: | 5g | (0,21at-g) |
| HMPT | $100cm^3$ | |
| $TiCl_4$ | 0,5g | |

L'éther est coulé lentement dans le mélange HMPT, Mg, $Me_3SiCl$, à température ordinaire; on note un léger échauffement. Quand il cesse, on ajoute le catalyseur et on chauffe le mélange à 120° pendant 24h. Le magnésium disparaît et le milieu réactionnel noircit. Après refroidissement, on hydrolyse par de l'eau acidulée (HCl) glacée, extrait à l'éther, neutralise et sèche la phase éthérée sur $Na_2SO_4$. L'allyltriméthylsilane formé est distillé sous pression ordinaire à l'aide d'une colonne type Cadiot ($Eb_{760}$=82-85°) (Rdt=55%); le benzyltriméthylsilane est distillé sous pression réduite ($Eb_{25}$=85-90°) (Rdt=53%).

C

# SILYLATION DES IMINES ET NITRILES

# Ⓒ - C H A P I T R E - I -

## SILYLATION DES IMINES

### I - PREPARATION DE 34 : $PhCHSiMe_3(NHPh)$

- Appareil type A
- Réactifs :

| | | |
|---|---|---|
| PhCH=N-Ph: | 18,1g | (0,1M) |
| $Me_3SiCl$: | 33g | (0,3M) |
| Mg : | 2,5g | (0,12at-g) |
| HMPT: | 120 $cm^3$ | |

L'amine, dissoute dans 60$cm^3$ d'HMPT, est introduite goutte à goutte dans le mélange $Me_3SiCl$, Mg, HMPT (60$cm^3$). Une réaction exothermique se produit. On règle le débit de l'addition de telle sorte que la température du mélange ne dépasse pas 30°C. Lorsque l'addition est terminée, on maintient l'agitation, à température ambiante, pendant 48h. Le mélange est ensuite hydrolysé en milieu $NaHCO_3$ et extrait à l'éther. La solution éthérée est neutralisée et séchée sur $Na_2CO_3$. Après élimination de l'éther nous recueillons l'amine 34 par distillation : $Eb_1$:135°C (Rdt=18g,72%). 34 est caractérisée par spectrométrie IR ( fig. n°12), RMN ( fig. n°13), par spectrométrie de masse (M=255) et par microanalyse :

| | C % | H % | Si % | N % |
|---|---|---|---|---|
| calculé % pour : $C_{16}H_{21}SiN$ | 75,29 | 8,23 | 10,98 | 5,49 |
| trouvé % : | 75,62 | 8,07 | 10,96 | 5,52 |

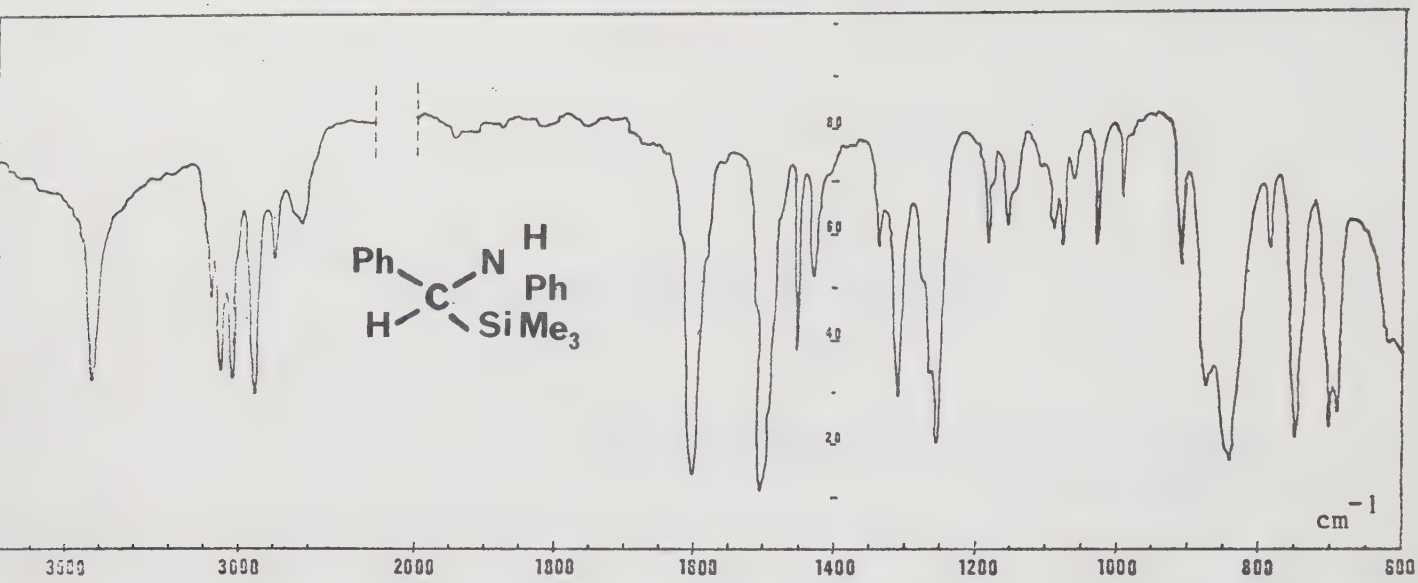



Figure n° 12

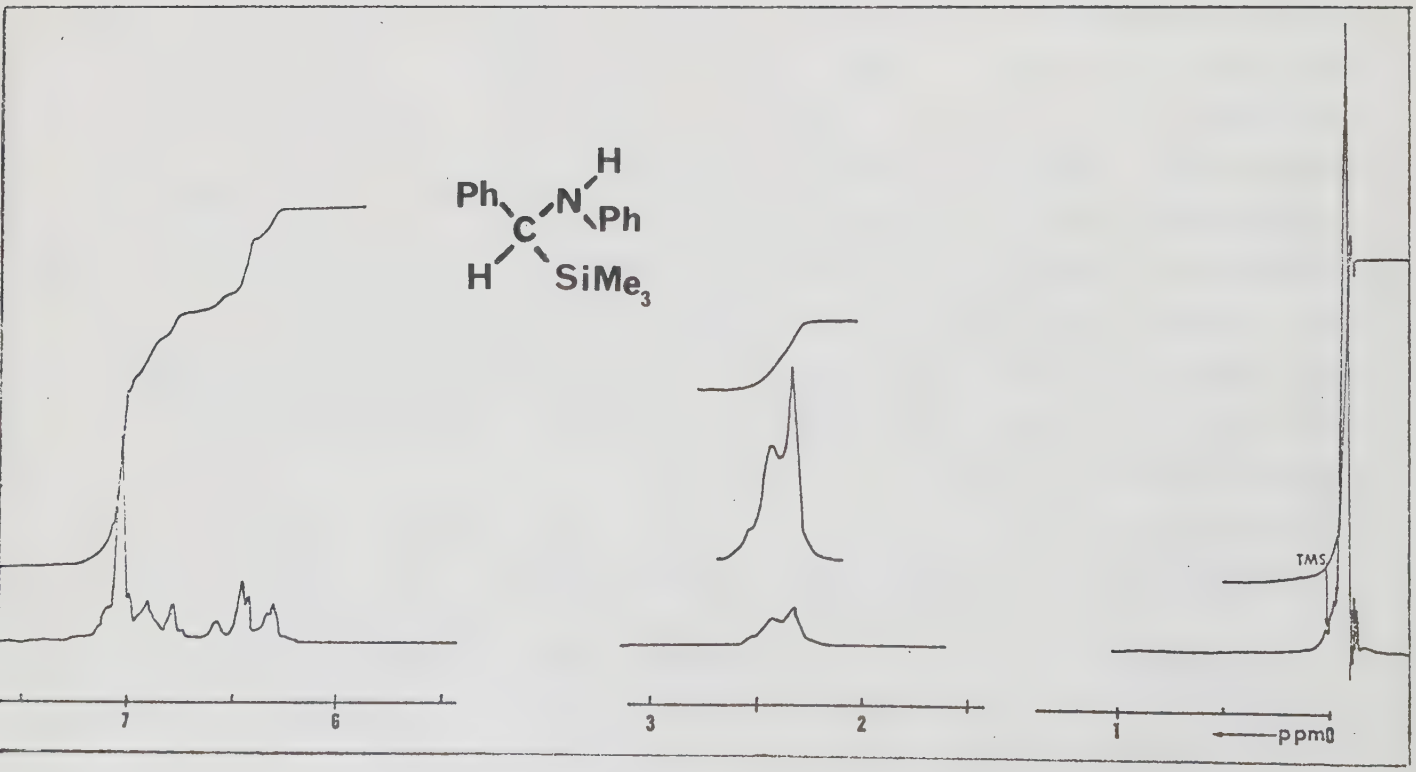



Figure n° 13

## II - PREPARATION DE 35

- Appareil type A
- Réactifs :

| | | |
|---|---|---|
| PhC(Me)= NPh | 19,5g | (0,1M) |
| $Me_3SiCl$: | 33g | (0,3M) |
| Mg : | 2,5g | (0,12at-g) |
| HMPT: | 120$cm^3$ | |

L'imine, dissoute dans 60$cm^3$ d'HMPT, est introduite dans le mélange Mg, $Me_3SiCl$, HMPT (60$cm^3$) porté préalablement à une température de 100-110°C. Le chauffage est maintenu pendant l'addition. Le magnésium disparaît progressivement; la même température est maintenue pendant 10h. après la fin de l'addition. Après refroidissement, le mélange réactionnel est hydrolysé par de l'eau fortement chlorhydrique (100 $cm^3$ d'acide chlorhydrique concentré dans 1,5l d'eau). Au bout de quelques minutes un précipité blanc, insoluble dans l'eau, apparaît (chlorhydrate de l'amine attendue). Il est essoré sur verre fritté, puis agité dans une ampoule à décanter avec une solution de carbonate de sodium en présence d'éther. L'amine libre passe dans la phase éthérée qui est ensuite séchée sur $Na_2SO_4$. Après élimination de l'éther, l'amine 35 cristallise. Après recristallisation dans le méthanol elle fond à 78°C. Elle est caractérisée par ses spectres IR (n°14) et RMN (n°15), par spectrométrie de masse (M:269) et par

- Microanalyse :

| | C % | H % | Si % | N % |
|---|---|---|---|---|
| calculé % pour: $C_{17}H_{23}SiN$ | 75,83 | 8,61 | 10,40 | 5,20 |
| trouvé % | 75,31 | 8,48 | 10,44 | 5,17 |

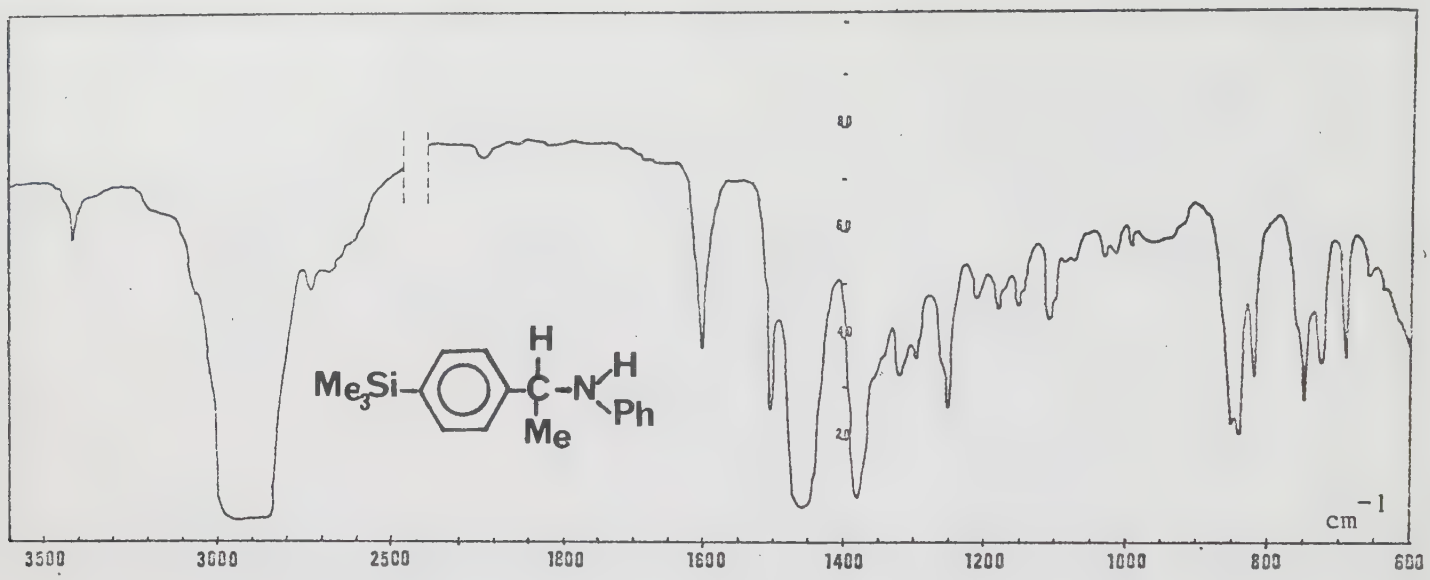



Figure n° 14

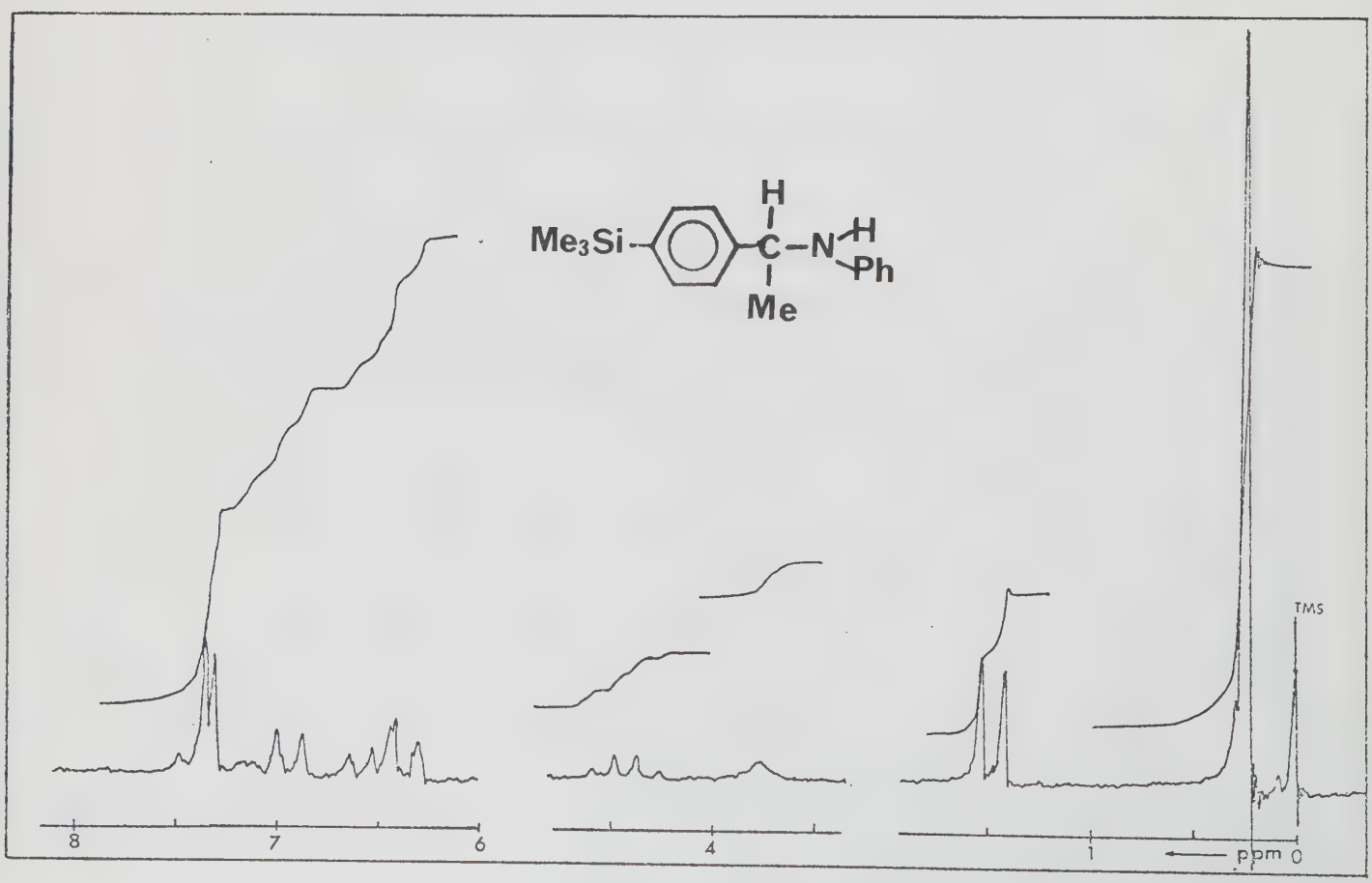



Figure n° 15

# Ⓒ - C H A P I T R E - II -

## SILYLATION DES NITRILES

### I - SILYLATION DU BENZONITRILE

#### A - OBTENTION DIRECTE DE 40

- Appareil de type A
- Réactifs :

| | | |
|---|---|---|
| PhC≡N | 10,3g | (0,1M) |
| $Me_3SiCl$: | 60g | (0,55M) |
| Mg: | 4,8g | (0,2at-g) |
| HMPT: | 140 $cm^3$ | |

Le benzonitrile en solution dans 60$cm^3$ d'HMPT est introduit dans le mélange Mg, $Me_3SiCl$, HMPT (80$cm^3$) préalablement chauffé à 100-110°C. Une réaction exothermique se produit. Le magnésium disparaît progressivement. La même température est maintenue pendant 14h. supplémentaires. L'hydrolyse du mélange réactionnel, la décomposition du chlorhydrate obtenu et l'extraction de l'amine libre sont effectuées comme dans le cas de 35.

$Eb_{1,5}$: 107-108°C ; F= 45-46°C; Rdt= 64%

| Microanalyse : | C % | H % | N % | Si % |
|---|---|---|---|---|
| calculé % pour : $C_{13}H_{25}Si_2N$ | 62,1 | 9,99 | 5,59 | 22,31 |
| trouvé % : | 62,16 | 9,99 | 5,52 | 22,33 |

Par ailleurs la structure du produit a été déterminée par spectrométrie IR (fig n°16) spectrométrie de masse (M=250) et RMN (fig n°17).

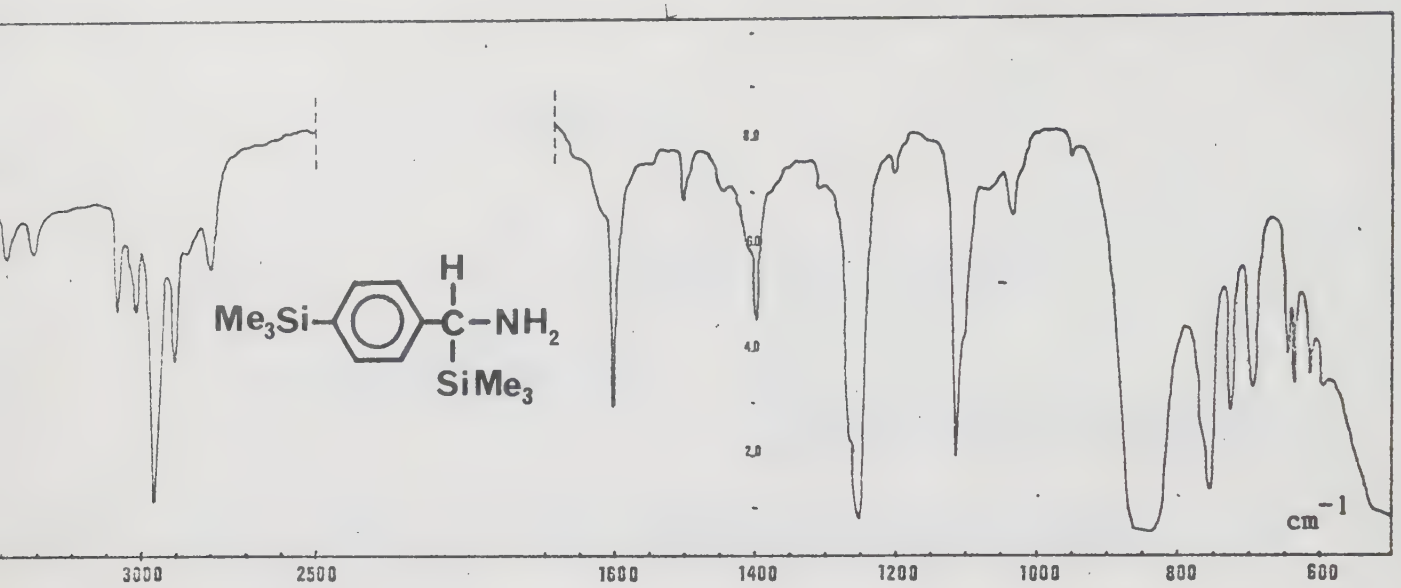



Figure n° 16

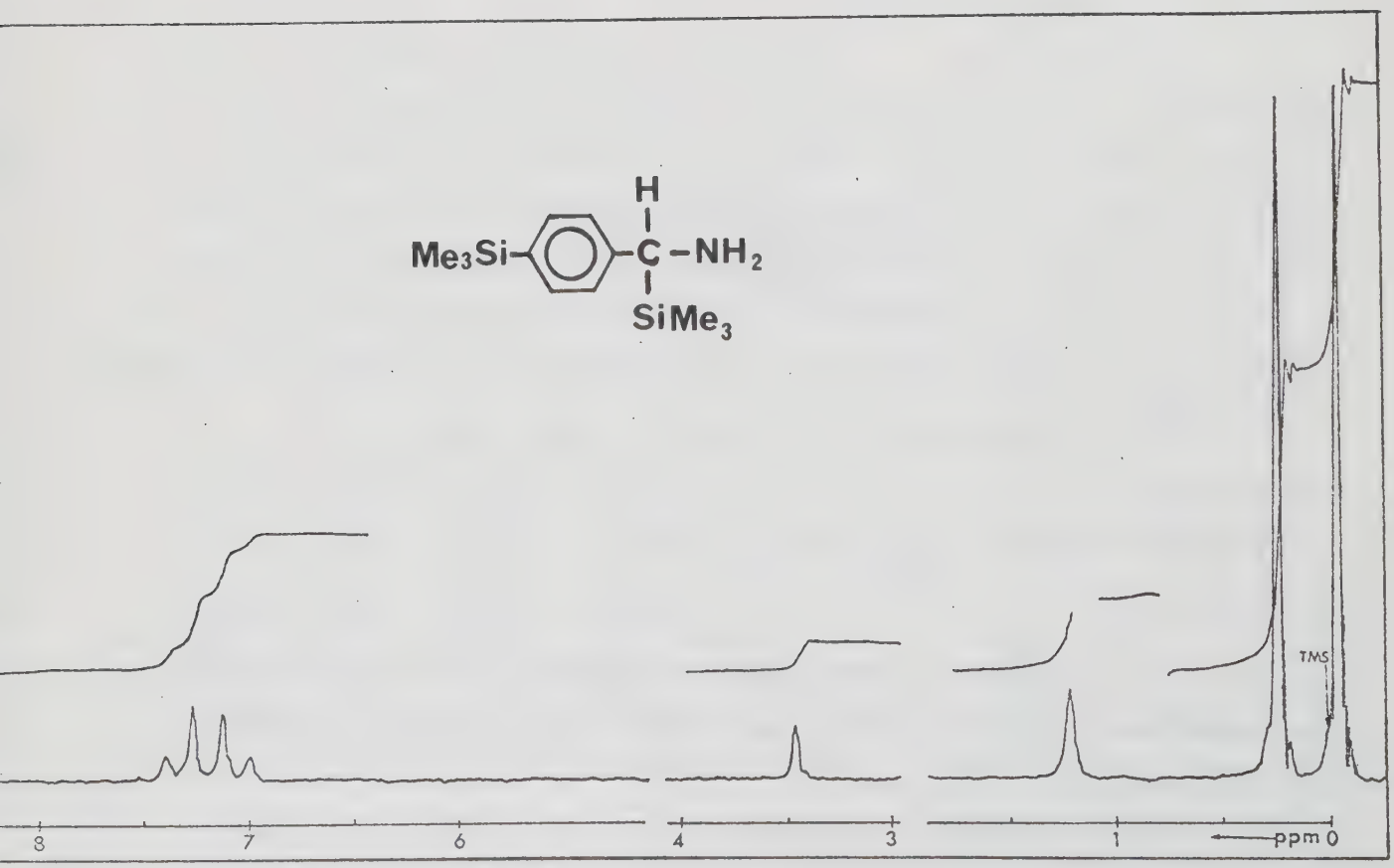
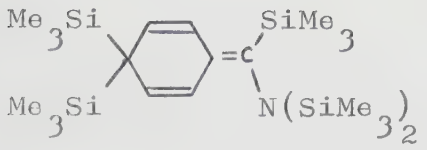



Figure n° 17

B - OBTENTION DE 37



- Appareil type A
- Réactifs:

| | | |
|---|---|---|
| PhC≡N: | 10,3g | (0,1M) |
| $Me_3SiCl$: | 54g | (0,5M) |
| Mg : | 5g | (0,2 at-g) |
| HMPT : | 120cm$^3$ | |

Le benzonitrile, dissous dans 60cm$^3$ d'HMPT, est introduit goutte à goutte dans le mélange Mg, $Me_3SiCl$, HMPT (60cm$^3$) porté à 70°. Après l'addition, on chauffe à 90° pendant 14h. supplémentaires. Le mélange, préalablement refroidi, est hydrolysé par une solution saturée de $NaHCO_3$; on extrait à l'éther, neutralise et sèche la phase éthérée. Les produits légers sont éliminés sous pression réduite. On distille ensuite une fraction ($Eb_1$=130-140°) contenant plusieurs produits: à partir de cette fraction, dissoute dans le méthanol, 37 cristallise (F=102°); (Rdt=9,4g;20%). 37 est caractérisé par RMN* (fig. n°18), spectrographie de masse (M=467) et par

- Microanalyse:

| | C % | H % | Si % | N % |
|---|---|---|---|---|
| calculé % pour : $C_{22}H_{49}Si_5N$ | 56,53 | 10,49 | 29,97 | 2,99 |
| trouvé % : | 56,47 | 10,47 | 29,77 | 3,12 |

Remarque: Les spectres IR de toutes les énamines obtenues ont été réalisés; mais ils sont difficiles à interpréter: nous ne les mentionnerons pas ici.
D'autre part la comparaison des spectres RMN des énamines préparées n'a pas permis l'attribution précise des différents signaux relatifs aux groupes triméthylsilyles. Les structures ont été établies par l'étude des glissement chimiques et des couplages des protons autres que ceux des groupes méthyles liés au silicium.

* Les spectres RMN des composés décrits dans ce chapitre ont été réalisés d'une manière générale en solution dans $CCl_4$. A la longue ces solutions s'altèrent mais en opérant rapidement il est possible d'obtenir de bons résultats avec ce solvant. Cependant dans le cas de 49 et 49' la solution a dû être réalisée dans le benzène deutérié.

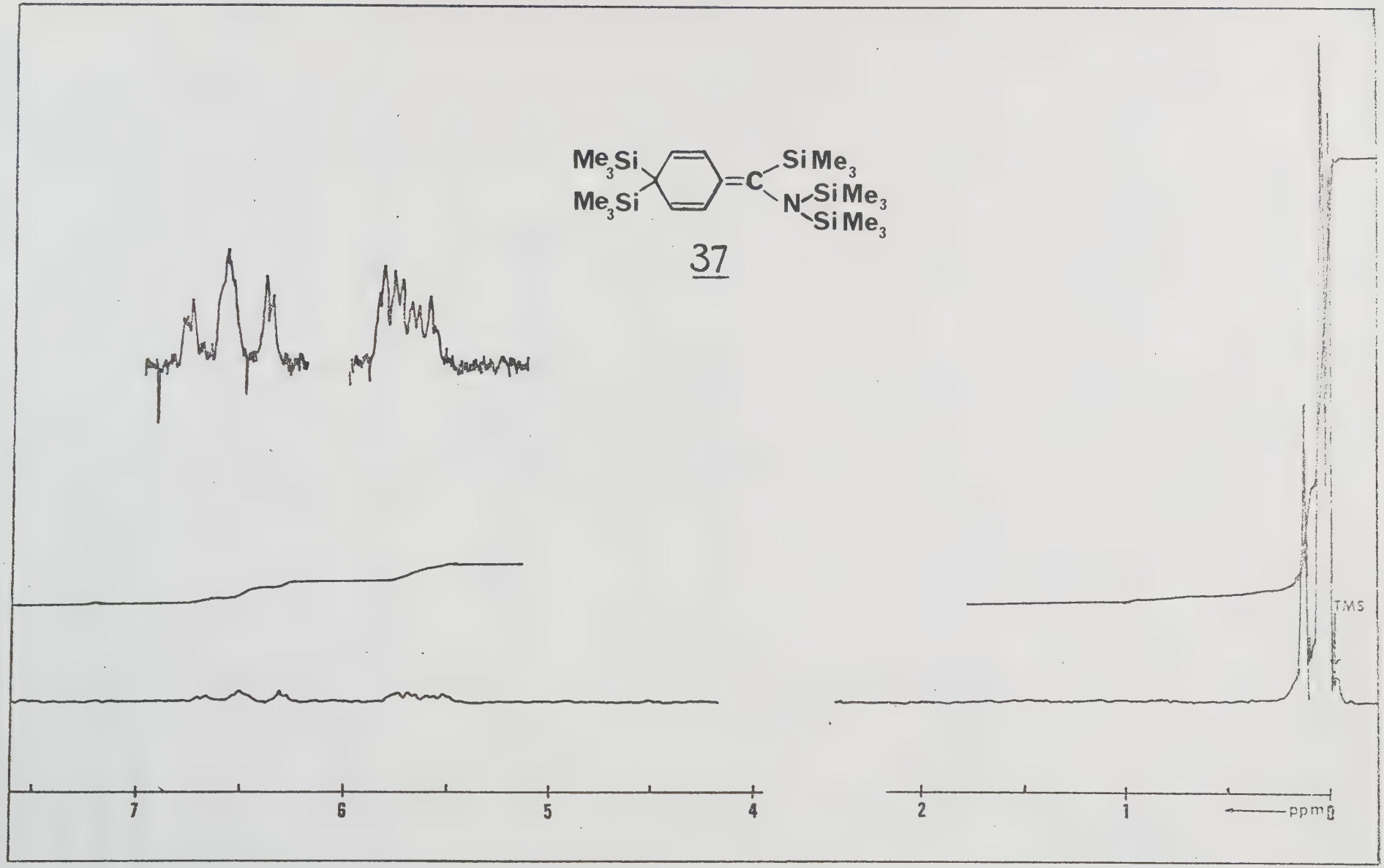



Figure n° 18

## II- SILYLATION DU NAPHTHONITRILE-1 :

### A- PREPARATION DE 38 ET 43:

- Appareil type A
- Réactifs:

| | | |
|---|---|---|
| Naphtonitrile-1 | 30,6g | (0,2M) |
| $Me_3SiCl$ | 108,5g | (1M) |
| Mg | 9,6g | (0,4at-g) |
| HMPT | 200 $cm^3$ | |

La solution de nitrile dans 100 $cm^3$ de HMPT est introduite, goutte à goutte dans le mélange, magnésium, $Me_3SiCl$, HMPT (100 $cm^3$) maintenu entre 0°C et 10°C . La réaction est exothermique et le milieu coloré. Lorsque l'addition est terminée, le mélange réactionnel est encore agité 72h à température ambiante jusqu'à disparition complète du magnésium. Il est ensuite versé dans une solution saturée de $NaHCO_3$ . Après extraction à l'éther et séchage de la phase éthérée sur carbonate de sodium, le solvant ainsi que les fractions légères sont éliminés sous pression réduite. Le résidu est traité par un mélange de méthanol et d'éthanol en proportions 1/1. 45g d'un solide blanc précipitent Par recristallisation dans un mélange éther-méthanol nous séparons 18g de 43 (F= 262°C; Rdt=15%) et 25g de 38 (F= 120°C); Rdt= 29%).

En opérant avec un gros excès de magnésium et de triméthylchlorosilane, nous avons pu obtenir 43 avec un rendement de 60%.

Caractérisation de 38 ou 38'

- Microanalyse:

| | C% | H% | N% | Si% |
|---|---|---|---|---|
| calculé pour $C_{23}H_{43}Si_4N$ | 62,02 | 9,66 | 3,14 | 25,16 |
| trouvé | 62,25 | 9,68 | 3,18 | 25,17 |

- Spectrogaphie de masse : M= 445.
- RMN (fig. n° 19)

Le spectre de ce composé est relativement simple:

- à $\delta$ = 0,015 ppm et $\delta$ = 0,12ppm, on note deux signaux, dans

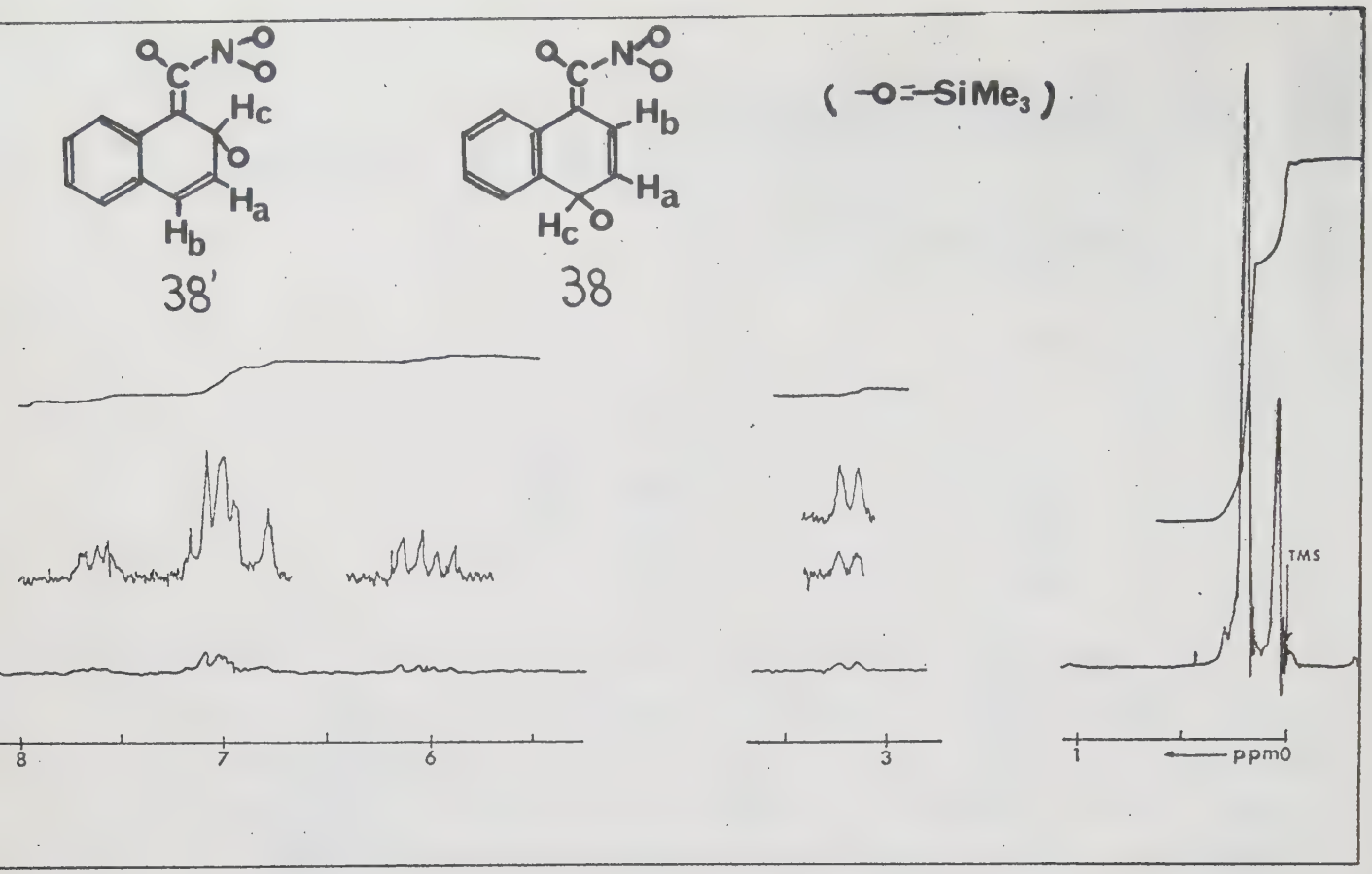



Figure n° 19

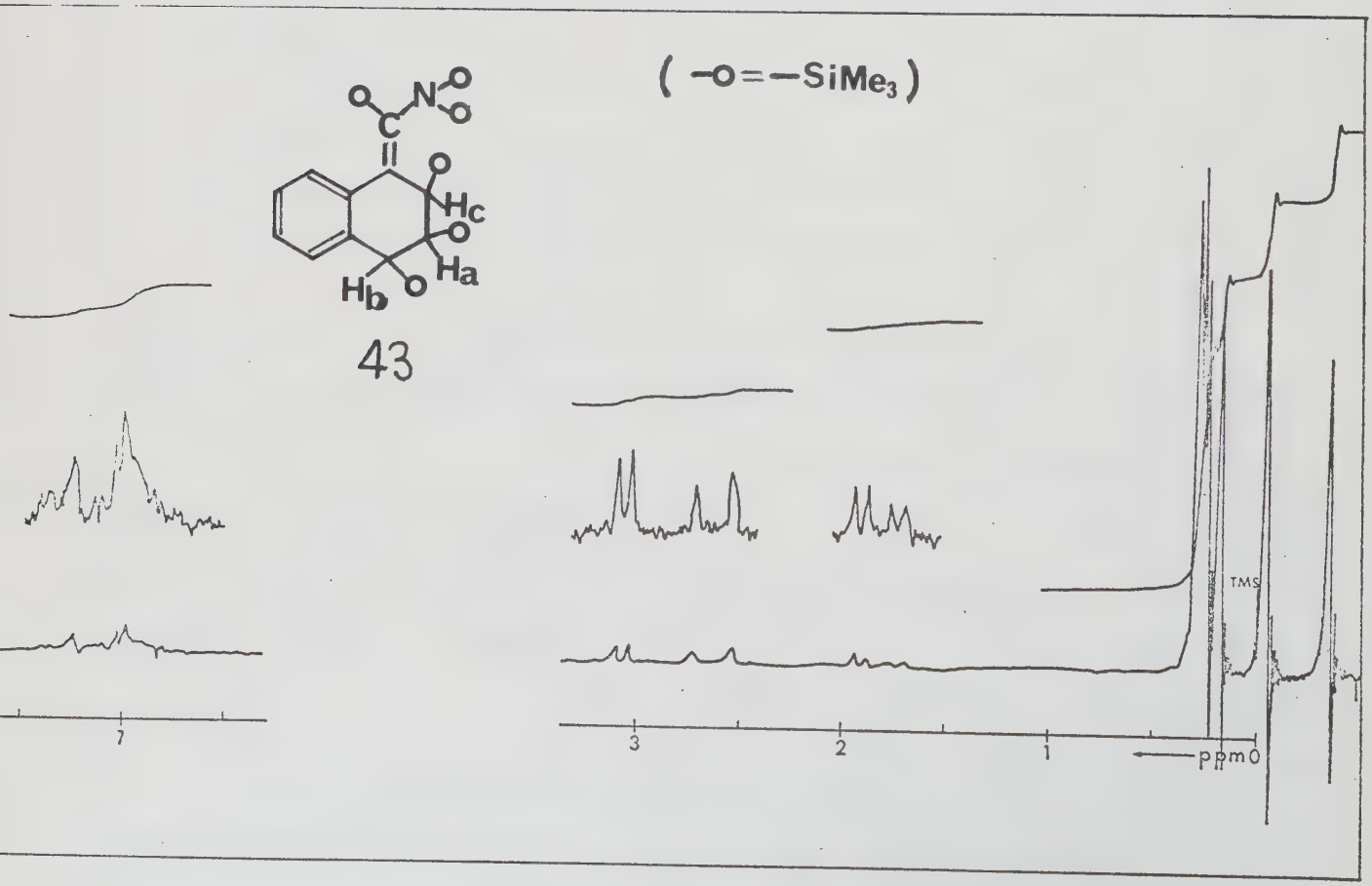



Figure n° 20

le rapport d'intensité $\frac{1}{3}$, correspondant aux protons des groupes triméthylsilyles;

- à $\delta$ =3,1ppm un doublet correspond à un seul proton $H_c$ couplé avec le proton éthylénique voisin : $J_{c-a}$=5,5 Hz;
- vers 6ppm, un massif complexe est dû au proton $H_a$ couplé à la fois avec $H_b$ et avec $H_c$;
- dans le massif des protons aromatiques (entre 6,9 et 7,8 ppm) est inclus également le proton éthylénique $H_b$.

Ce spectre RMN peut donc correspondre aussi bien à la formule 38 qu'à la formule 38!

Caractérisation de 43

| - Microanalyse : | C % | H % | N % | Si % |
|---|---|---|---|---|
| calculé % pour $C_{29}H_{61}Si_6N$ | 58,8 | 10,3 | 2,36 | 28,42 |
| trouvé % | 59,05 | 10,3 | 2,36 | 27,90 |

- Spectre de masse : M=591
- RMN (fig. n°20)
  - entre -0,2ppm et 0,3ppm : 6 signaux différents, d'égale intensité, correspondent aux groupes triméthylsilyles.
  - entre 6,9ppm et 7,4ppm, le massif des protons aromatiques (intensité 4H) est complexe.
  - vers 1,8ppm, un quadruplet (1H) correspond à $H_a$ couplé à la fois avec $H_b$ et avec $H_c$.
  - à 2,65ppm, un doublet (1H) pour $H_b$ couplé avec $H_a$ ($J_{a-b}$= 10 Hz).
  - à 3,1ppm, un doublet (1H) pour $H_c$ couplé avec $H_a$ ($J_{a-c}$= 3,5 Hz).

B - PASSAGE DE 38 A 43

- Appareil type A
-Réactifs :

| | | |
|---|---|---|
| 8 : | 0,02M | 9g |
| Mg : | 0,02at-g | 0,48g |
| $Me_3SiCl$ : | 0,1M | 10,8g |
| HMPT : | | $20cm^3$ |

Le mélange ci-dessus est chauffé à 70°C pendant 4h. Coloré en bleu foncé au début du chauffage, le mélange réactionnel se décolore peu à peu pour devenir blanchâtre.

Après hydrolyse basique, extraction à l'éther et séchage de la phase éthérée sur $Na_2CO_3$, le solvant est éliminé sous pression réduite. Le produit brut (11g) cristallise. Recristallisé dans un mélange éther-méthanol, il donne 9,8g de 43 (Rdt=82%) F = 262°C.

III - SILYLATION DU NAPHTONITRILE - 2

A - PREPARATION DE 39 ET 45

- appareil type A
- Réactifs :

| | | |
|---|---|---|
| naphtonitrile-2 : | 0,2M | 30,6g |
| $Me_3SiCl$ | 1M | 108g |
| Mg | 0,4at-g | 9,6g |
| HMPT | | $240cm^3$ |

La solution de nitrile dans $100cm^3$ d'HMPT est ajoutée au mélange $Me_3siCl$, HMPT, Mg à une vitesse telle que la température du mélange réactionnel ne dépasse pas 25-30°C. Lorsque l'addition est terminée, on agite à température ambiante pendant 12h. puis on chauffe à 50° pendant 5h.

L'hydrolyse est effectuée dans les mêmes conditions que pour le naphtonitrile-1. Un mélange d'éthanol et de méthanol

permet de précipiter 44g d'un solide, F ≃ 100°. Par cristallisation dans l'éthanol, on sépare : 16g de 45 ( F = 135°C. Rdt=13%) et 23g de 39 impur ( F = 104°C ; Rdt= 26%). De multiples recristallisations n'ont pas permis d'obtenir 39 pur; il a dû être chromatographié sur colonne d'alumine, avec le pentane comme éluant. 39, chromatographiquement pur fond à 109-110°C.

Caractérisation de 39

| - Microanalyse : | C % | H % | Si % | N % |
|---|---|---|---|---|
| calculé % pour : $C_{23}H_{43}Si_4N$ | 62,02 | 9,66 | 25,16 | 3,14 |
| trouvé % | 61,94 | 9,85 | 24,98 | 3,04 |

- Spectre de masse : M = 445

- RMN (fig. n° 21).

  - entre -0,2 et + 0,4ppm: 4 signaux distincts d'égale intensité correspondent aux protons des groupes triméthylsilyles; en raison de la taille des groupes $SiMe_3$ ceux de ces groupes liés à l'azote seraient bloqués dans une conformation déterminée: ceci expliquerait leur non équivalence.

  - vers 3,6ppm, on note un singulet pour le proton benzylique $H_a$.

  - vers 7ppm, les protons aromatiques résonent sous forme d'un pic complexe.

  - entre 6,2 et 6,9ppm, les protons éthyléniques $H_b$ et $H_c$ donnent un spectre de type AA'BB' avec $J_{b-c}$ = 10 Hz.

Contrairement à ce qui a été observé dans le cas de la silylation du naphtonitrile-1, la résonance magnétique nucléaire a permis d'établir sans ambiguité la structure de 39, et d'exclure tout autre structure isomère.

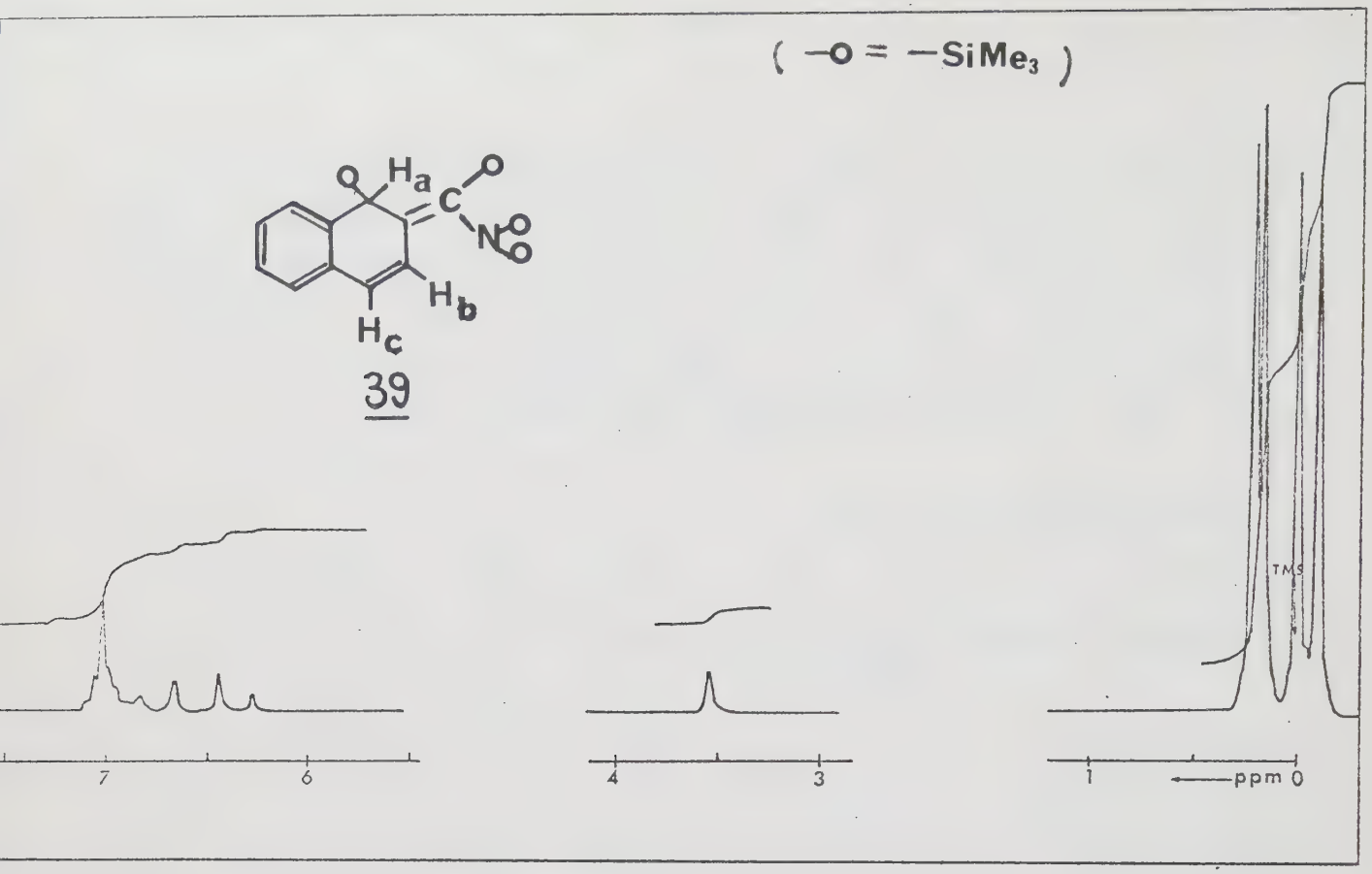



Figure n° 21

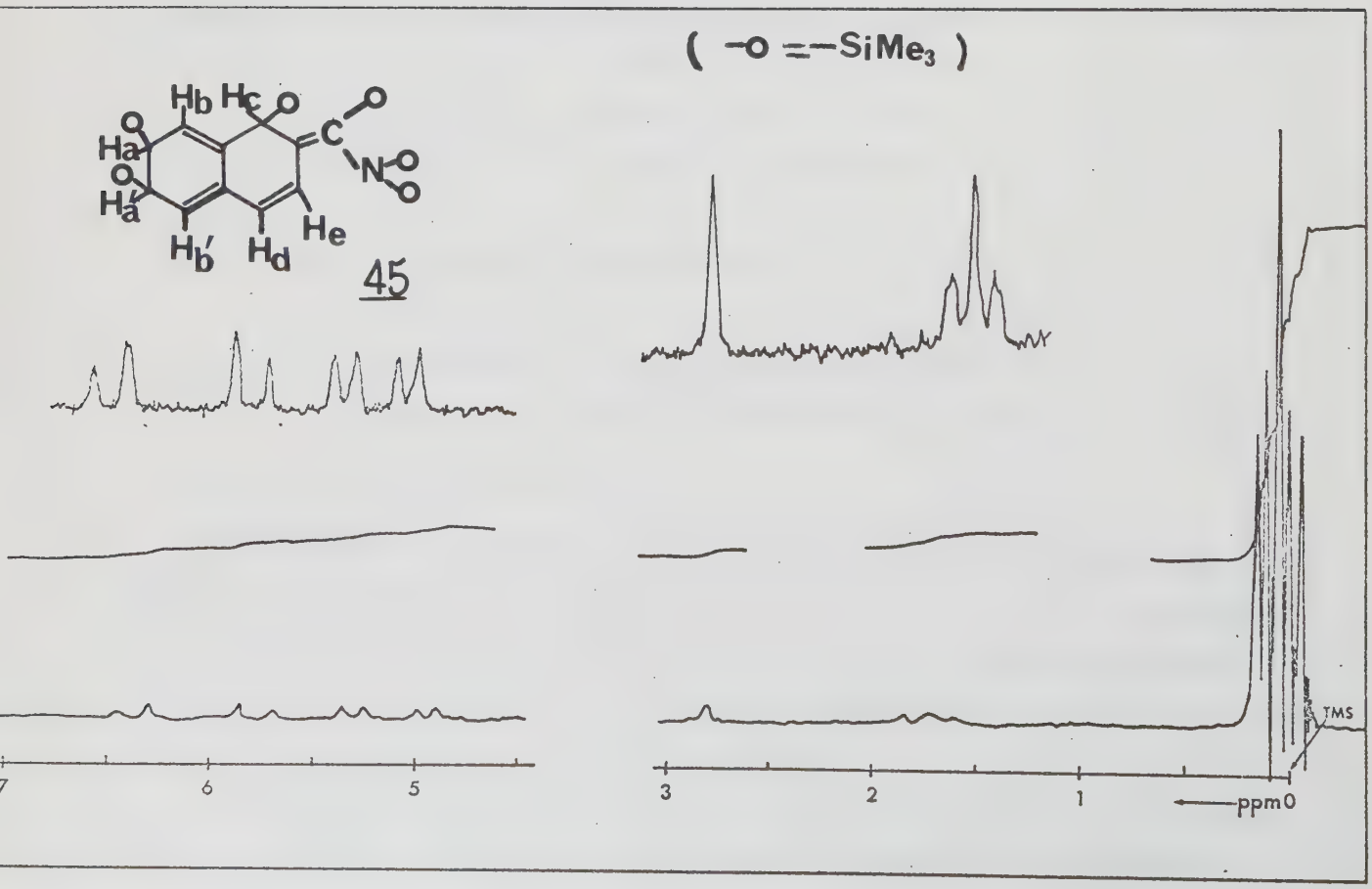



Figure n° 22

Caractérisation de 45

| - Microanalyse : | C % | H % | N % | Si % |
|---|---|---|---|---|
| calculé%pour $C_{29}H_{61}Si_6N$ | 58,8 | 10,3 | 2,36 | 28,42 |
| trouvé % | 58,17 | 10,33 | 2,51 | 28,41 |

- Spectre de masse : M = 591
- RMN - entre -0,01ppm et + 0,3ppm : 5 signaux dont l'un au centre du massif a une intensité double des autres, correspondant aux protons des goupes $Me_3Si$; vers 1,8ppm, un triplet complexe (intensité:(2H) peut être attribué aux deux protons (a) et (a') couplés d'une part entre eux et d'autre part avec les protons éthyléniques voisins (b) et (b') ($J_{a-b}$= 6 Hz). A 2,8ppm, on trouve le proton (c) relativement déblindé car en position biallylique. En fin les protons (d) et (e), légèrement différents, donnent un spectre de type AB entre 5,7 et 6,4ppm ($J_{d-e}$= 10 Hz)(fig. n° 22).

Remarque : Ce produit est le seul à être coloré en jaune parmi les énamines préparées.

## B - PASSAGE DE 39 A 45- OBTENTION DE 44

- Appareil type A
- Réactifs :

| | | |
|---|---|---|
| 39 : | 0,01M | 4,45g |
| Mg: | 0,005at-g | 0,12g |
| $Me_3SiCl$: | 0,05M | 5g |
| HMPT: | | 10 $cm^3$ |

Le mélange est chauffé à 60° pour amorcer la réaction, puis agité à température ambiante pendant 24h. Les conditions opératoires pour l'hydrolyse, l'extraction et la cristallisation sont les mêmes que précédemment. On obtient 3,5g de 45 ( Rdt= 57%).

En tête de cristallisation, nous isolons 0,3g de 44 ( F = 258°C).

## C - PREPARATION DE 49 A PARTIR DE 45 :

- Appareil type A
- Réactifs :

| | | |
|---|---|---|
| 45: | 0,02M | 9g |
| Mg: | 0,02at-g | 0,48g |
| $Me_3SiCl$: | 0,1M | 10,8g |
| HMPT: | | 10 $cm^3$ |

Nous opérons avec un gros excès de magnésium et de triméthylchlorosilane afin de pouvoir transformer complètement 45 en 49.

Le mélange réactionnel est chauffé pendant 36h. à 70°C. L'hydrolyse est conduite comme précédemment. Après avoir éliminé le solvant, on recueille 11,5g d'un produit qui, par cristallisation dans un mélange éther-méthanol donne 9,5g de 49 ( F = 140°C; Rdt = 71%).

Caractérisation de 49 et 49'

- Microanalyse :

| | C % | H % | Si % | N % |
|---|---|---|---|---|
| calculé % pour : $C_{32}H_{70}Si_8N$ | 57,0 | 10,51 | 30,20 | 1,91 |
| trouvé % | 56,99 | 10,40 | 30,11 | 2,18 |

- Spectre de masse:

Le pic moléculaire ( $\frac{m}{e}$ = 735) n'apparaît que sous faible tension (12 V). Dans les conditions habituelles, il n'apparaît pas et l'on note seulement un pic intense à $\frac{m}{e}$ = 664 (M-73).

- RMN dans $C_6D_6$ (fig. n°23):

- Entre 0 et -0,4ppm, 8 signaux différents (72H) dont l'un double des autres pour les protons des 8 groupes $Me_3Si$.
- Entre 5,35 et 5,80ppm, un signal complexe (2H) pour les protons éthyléniques.
- Vers 1,5ppm un massif (1H) pour $H_a$ couplé avec $H_b$ et $H_c$.
- Vers 1,8ppm un doublet mal résolu (1H) pour $H_b$
- Vers 2,3ppm un triplet également mal résolu (1H) pour $H_c$.
- A 3,5ppm, un singulet (1H) pour $H_e$.

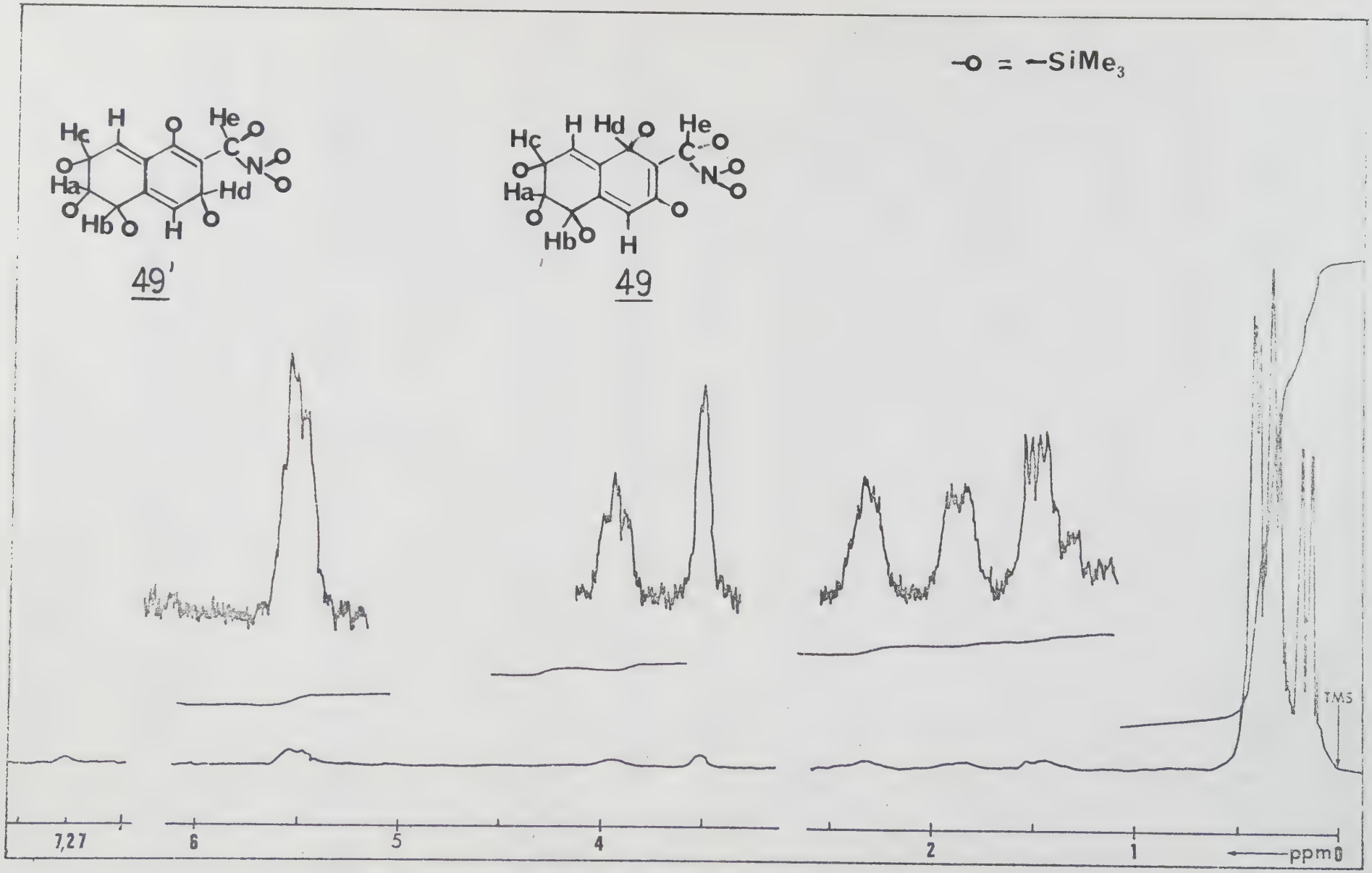



Figure n° 23

- Enfin vers 3,90ppm un triplet (1H), pour $H_d$, peut s'expliquer si l'on tient compte de l'existence des isomères de position 49 et 49'.

La complexité des massifs relatifs aux différents protons liés aux atomes de carbones $p^3$, en comparaison avec les autres spectres de la série, peut s'expliquer si l'on tient compte des possibilités d'isomérie de type cis-trans.

Remarque: Il est possible de passer directement de 39 à 49. On opère avec un très gros excès de magnésium et triméthylchlorosilane par rapport au nitrile.

| | | | |
|---|---|---|---|
| - 39 | 0,02M | = | 9g |
| $Me_3SiCl$ | 0,1M | = | 10,8g |
| Mg | 0,05at-g | = | 1,2g |
| HMPT | | = | 20 $cm^3$ |

Le mélange est agité à température ambiante pendant 4h. puis chauffé à 50° pendant 16h. L'hydrolyse, l'extraction, la cristallisation se font comme précédemment: Rdt = 10,1g (76%).

## IV - TRAITEMENT DES ENAMINES PAR L'ETHER CHLORHYDRIQUE

### A - CAS DE 37 : OBTENTION DE 40 $pSiMe_3C_6H_4-CH(SiMe_3)NH_2$

A une solution de 4,6g de 37 dans 20$cm^3$ de pentane, on ajoute 20$cm^3$ d'éther chlorhydrique. Le chlorhydrate précipite presque instantanément. Il est essoré, lavé au pentane et séché ( 2,47g de chlorhydrate, Rdt= 92%). L'amine est ensuite régénérée par agitation du chlorhydrate avec une solution soit d'ammoniaque, soit de carbonate de sodium, extraction à l'éther et séchage de la phase éthérée sur carbonate de sodium. Une chromatographie de la phase éther-pentane met en évidence la formation de triméthylchlorosilane. Après évaporation du solvant on recueille 2,3g d'amine F= 45° (Rdt= 97%). Les spectres RMN et IR de cette amine sont identiques à ceux de l'amine 40 obtenue directement à partir du benzonitrile.

### B - CAS DE 38 - OBTENTION DE 41 : napht-1-$CH(SiMe_3)NH_2$

Le mode opératoire est le même que celui précédemment décrit. L'amine liquide a été caractérisée par ses spectres RMN

et IR et la microanalyse de son chlorhydrate.

-IR :

$1250cm^{-1}$, $840cm^{-1}$ et $750cm^{-1}$ : fréquences caractéristiques du groupement $SiMe_3$; $3290cm^{-1}$ et $3390cm^{-1}$: $\nu NH_2$; $1620cm^{-1}$: $\delta NH_2$.

-RMN dans $CCl_4$

- A 0,45ppm: un singulet (9H) correspondant aux protons du groupe triméthylsilyle.
- A 4,15ppm: un singulet (1H) pour le proton benzylique.
- Entre 7 et 8ppm: massif complexe (7H) pour les protons aromatiques.
- A 1,3ppm: un singulet (2H) pour les protons liés à l'azote.

-Microanalyse :

| | C % | H % | N % | Si % | Cl % |
|---|---|---|---|---|---|
| calculé % pour : $C_{14}H_{20}SiNCl$ | 63,27 | 7,53 | 5,27 | 10,57 | 13,87 |
| trouvé % | 62,71 | 7,48 | 5,22 | 10,82 | 13,64 |

## C - CAS DE 39 - OBTENTION DE 42 napht-2-CH($SiMe_3$)($NH_2$)

Le mode opératoire est le même que celui précédemment décrit. L'amine n'est pas cristallisée. Elle est caractérisée par ses spectres IR et RMN et par la microanalyse de son chlorhydrate.

-IR : $3290cm^{-1}$ et $3340cm^{-1}$: $\nu(NH_2)$; $1630cm^{-1}$: $\delta(NH_2)$
$750cm^{-1}$; $840cm^{-1}$ et $1250cm^{-1}$: fréquences caractéristiques des groupes $SiMe_3$.

-RMN dans $CCl_4$:

- A 0,35ppm: un singulet (9H) pour les protons du groupe $SiMe_3$.
- A 1,45ppm: un singulet (2H) pour les protons liés à l'azote.
- A 3,55ppm: un singulet (1H) pour le proton $H_a$.
- Entre 7,05ppm et 7,8ppm un massif complexe (7H) pour les protons aromatiques.

| Microanalyse : | C % | H % | Si % | N % | Cl % |
|---|---|---|---|---|---|
| calculé % pour: $C_{14}H_{20}SiNCl$ | 63,27 | 7,53 | 10,54 | 5,27 | 13,37 |
| trouvé % | 63,55 | 7,52 | 10,53 | 5,20 | 13,38 |

Remarque : Cette énamine se carbonate très facilement et nous n'avons pas pu l'obtenir parfaitement pure.

D - CAS DE 45 : OBTENTION DE 46 OU 46'

Le mode opératoire est encore le même que précédemment. Mais dans un premier temps, on observe un échauffement important pouvant conduire à l'ébullition de l'éther et du pentane et accompagné d'une coloration rouge. Puis la coloration disparaît et le chlorhydrate précipite lentement. L'amine est régénérée à partir du chlorhydrate comme dans les cas précédents. Elle est solide (F=70°C) mais tellement soluble dans tous les solvants que nous n'avons pas pu la recristalliser.

- IR : 3300cm$^{-1}$ et 3340cm$^{-1}$= $\nu(NH_2)$; 1625cm$^{-1}$=$\delta(NH_2)$

  750cm$^{-1}$- 840cm$^{-1}$ et 1250cm$^{-1}$, fréquences caractéristiques des groupes $Me_3Si$.

- RMN dans $CCl_4$ (fig. n° 24):

  - A-0,09ppm (9H) et -0,03ppm (18H)deux signaux correspondants aux protons des groupes $Me_3Si$.

  - Les protons $H_a$,$H_b$,$H_c$, (3H) forment un système ABX il leur correspond un massif entre 6,45 et 7,1ppm.

  - Un massif (2H) entre 5,5 et 6,3ppm, partie AB d'un spectre ABX, est attribuable aux protons $H_f$ et $H_g$, $H_f$ étant couplé avec $H_e$ comme nous l'a confirmé un découplage de spin.

  - A 3,38ppm (1H), un singulet pour $H_h$

  - A 2,15ppm (1H), un singulet pour $H_d$: ceci peut s'expliquer par le fait que ce dernier n'est pratiquement pas couplé ou très faiblement avec $H_e$ car les groupes $Me_3Si$, très encombrants, se plaçant en trans, les liaisons $CH_d$ et $CH_e$ forment entre elles un angle de 90°.

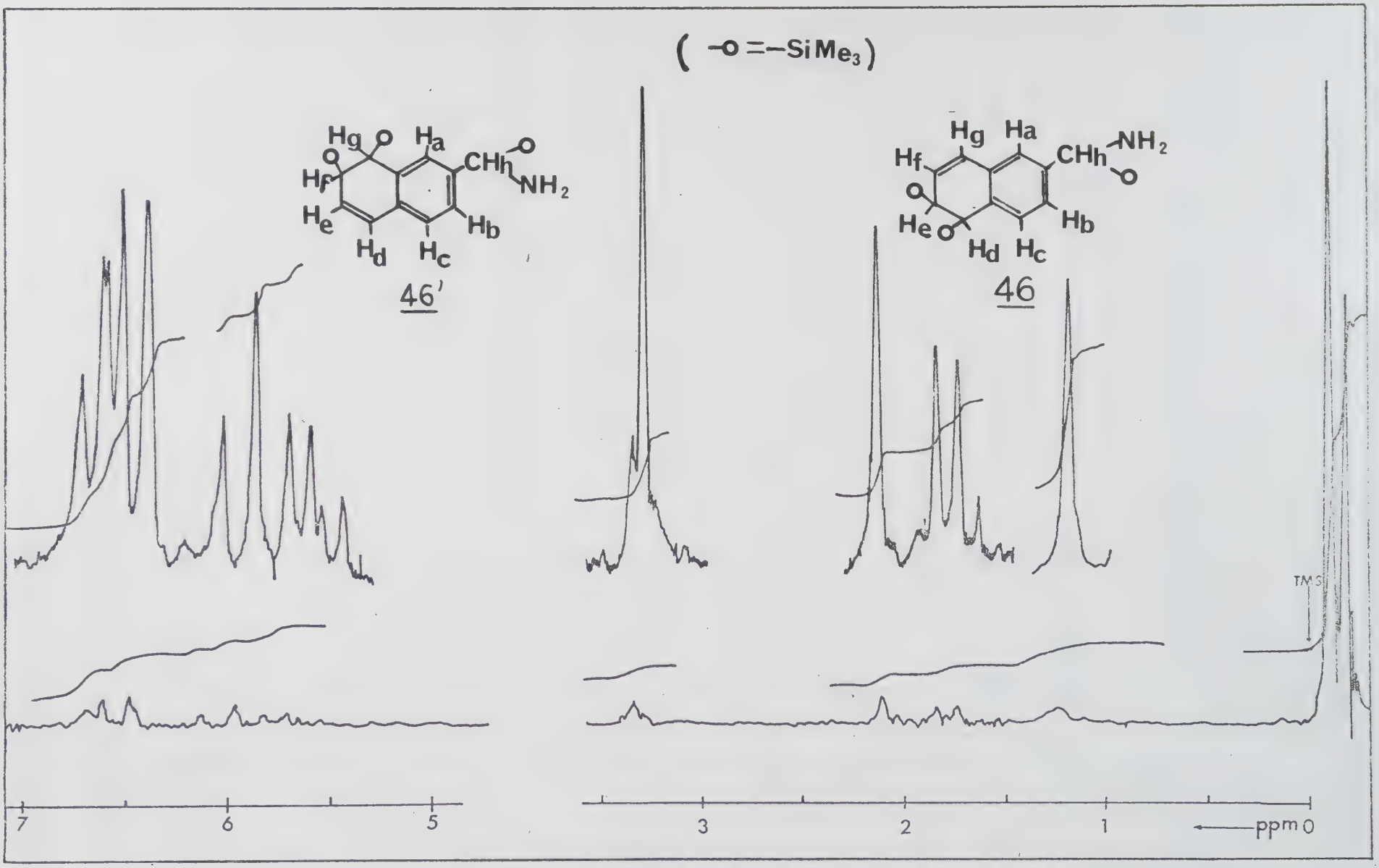



Figure n° 24

- Vers 1,85ppm, un doublet (1H) correspond à $H_e$ couplé avec $H_f$ ($J_{e-f} \simeq 6$ Hz)

- Enfin, vers 1,3ppm, un singulet (2H) pour les protons liés à l'azote.

Ce spectre correspond à la formule 46. Celui de 46' serait très voisin et la RMN ne nous permet pas de choisir entre ces deux formes.

| Microanalyse du chlorhydrate de 46 | C % | H % | N % | Si % | Cl % |
|---|---|---|---|---|---|
| calculé % pour: $C_{20}H_{38}NClSi_3$ | 58,32 | 9,23 | 3,40 | 20,41 | 8,62 |
| trouvé % | 58,29 | 9,25 | 3,66 | 20,04 | 8,86 |

## V-HYDROLYSE DE 43 : OBTENTION DE 47

- Appareil type B

L'éther chlorhydrique ne nous ayant pas, avec cette énamine, donné des résultats satisfaisants, nous l'avons hydrolysée, à chaud, en milieu homogène:

A une solution de 2g de 43 dans 50cm$^3$ de benzène on ajoute 10cm$^3$ d'acide chlorhydrique concentré puis de l'éthanol jusqu'à ce que le mélange devienne homogène. On chauffe au reflux pendant 24h. On élimine alors l'alcool et le benzène sous pression réduite; le produit est ensuite extrait à l'éther, de la phase aqueuse résiduelle. La solution éthérée est neutralisée par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant 47 cristallise: F= 55°C. Très soluble dans tous les solvants usuels, il ne nous a pas été possible de le recristalliser: il a été caractérisé par RMN et IR.

- IR : 2795cm$^{-1}$ : $\nu$ C-H ($-C\overset{H}{\underset{O}{=}}$); 1730cm$^{-1}$ : $\nu$ C=O; 750cm$^{-1}$ - 840cm$^{-1}$ et 1250cm$^{-1}$ : fréquences de vibrations des groupes $Me_3Si$.

- RMN : (fig. n°25)

- A -0,2, 0,18 et 0,22ppm, 3 signaux équivalents (3 x 9H) pour les protons des groupes triméthylsilyles.

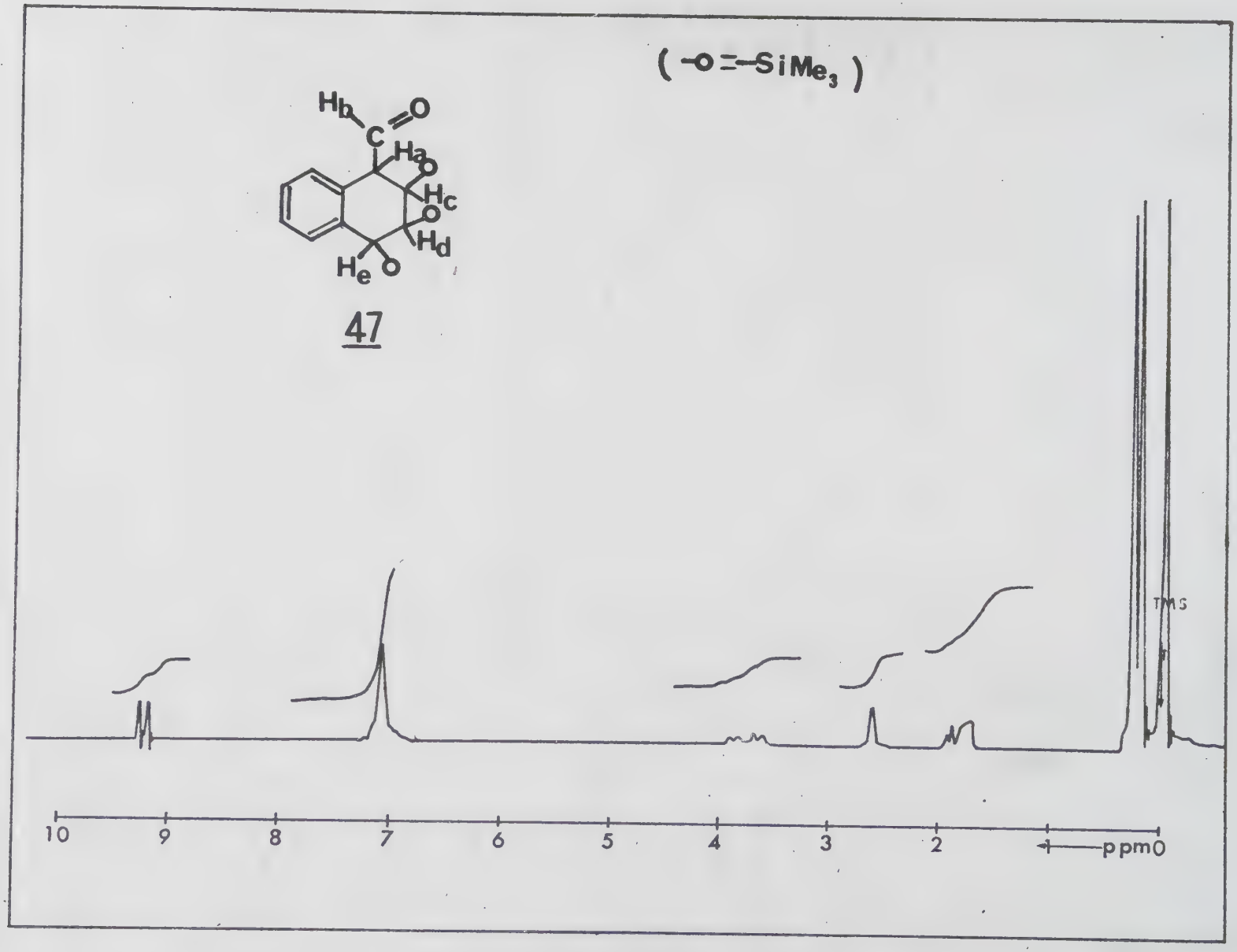



Figure n° 25

- A 7,1ppm, un massif complexe (4H) pour les protons aromatiques.

- A 9,28ppm, le proton $H_b$ (1H) aldéhydique est couplé avec $H_a$ $J_{a-b}$= 5cps.

-Entre 3,5 et 3,9ppm un quadruplet(1H) pour $H_a$ couplé à la fois avec $H_b$ et avec $H_c$.

-A 2,64ppm, le proton benzylique $H_e$ résonne sous forme de singulet légèrement élargi, sans doute parce que les liaisons $CH_e$ et $CH_d$, les groupes $SiMe_3$ se plaçant en trans, font un angle proche de 90°; la constante de couplage entre ces deux protons est donc faible.

Les protons $H_c$ et $H_d$ forment un massif complexe (2H) entre 1,7 et 1,95ppm.

## VI - HYDROLYSE DE 49 OU 49' : OBTENTION DE 50

On opère comme dans V mais la durée du chauffage est de 96h. Afin de purifier l'amine 50 régénérée par $NaHCO_3$, on repasse au chlorhydrate en traitant la solution éthérée par de l'éther chlorhydrique. Vraisemblablement très soluble dans l'éther, ce chlorhydrate ne précipite que très lentement; il est essoré au bout de 48h. 50 est de nouveau régénéré par une solution de $NaHCO_3$ et extrait à l'éther. Après séchage de la phase éthérée puis évaporation de l'éther, on obtient l'amine qui est identifiée par IR et RMN bien que n'ayant pu être obtenue pure.

# C O N C L U S I O N

Ce travail est l'application des propriétés du système triméthylchlorosilane /Mg/HMPT à la création de liaisons silicium-carbone soit par addition de groupes triméthylsilyles à des fonctions polyvalentes (aldéhydes, cétones, imines et nitriles) soit par substitution de ces mêmes groupes à des fonctions monovalentes (alcools ou alcoxysilanes, éthers, amines etc...):

--- Par addition aux aldéhydes et cétones nous avons ainsi pu préparer :

- DES PINACOLATES O-SILICIES, homologues des éthers de pinacols correspondants: comme ces derniers ils donnent, par chauffage, des radicaux libres colorés mais leur synthèse est beaucoup plus facile.

Nous avons étudié quelques propriétés de ces composés; comme les dérivés carbonés ils peuvent être utilisés en polymérisation radicalaire.

- DES ALCOXYSILANES C-SILICIES sur le carbone fonctionnel ou en para du cycle aromatique, qui, par hydrolyse, conduisent aux alcools C-siliciés correspondants.

Cette méthode constitue une voie d'accès simple et rapide à ces alcools (et par suite à d'autres fonctions) dont la préparation, lorsqu'elle était décrite, était jusqu'ici longue et délicate.

- UNE CETONE AROMATIQUE PARASILICIEE, directement à partir de la cétone non siliciée correspondante. Son obtention nous a permis de confirmer la structure de l'intermédiaire d'addition et de préciser ainsi le mécanisme de nos réactions.

--- A partir des imines nous avons obtenu des AMINES $\alpha$-SILICIEES ou PARASILYLSUBSTITUEES si le carbone fonctionnel est suffisamment encombré.

--- Avec les nitriles nous avons isolé des ENAMINES POLYSILICIEES particulièrement stables en milieu basique mais qui, en milieu acide, subissent des scissions des liaisons N-Si et de certaines liaisons C-Si pour conduire, selon les cas, à des amines aromatiques siliciées sur le carbone fonctionnel ou à un aldéhyde trisilicié.

L'établissement de la structure de ces composés constitue une partie importante de cette étude. A l'occasion de ce travail nous avons mis en évidence une transposition de groupes triméthylsilyles.

La substitution de groupes triméthylsilyles à des fonctions monovalentes permet la REDUCTION TOTALE AVEC SILYLATION de toute fonction benzylique ou allylique.

Du point de vue théorique, nous proposons pour interpréter l'ensemble de nos réactions de silylation, un mécanisme qui, basé sur la formation initiale d'ions-radicaux à partir des différentes fonctions étudiées présente l'avantage d'être parfaitement général. Nous proposons également une interprétation de la plupart des réactions observées au cours de ce travail.

- Cette méthode de silylation, particulièrement simple, a permis la synthèse en série aromatique de nombreux composés, inconnus ou difficiles a préparer par d'autres voies. Elle est susceptible d'être étendue à toutes les fonctions aromatiques ainsi que le montrent les travaux de notre laboratoire (120)(121)(122); en série aliphatique, elle est appliquable à diverses fonctions $\alpha$-éthyléniques (39)(123)(124). Enfin, des travaux récents (125) permettent de penser qu'elle pourra être étendue à la silylation de certains dérivés non conjugués.

Notre travail met donc en évidence l'interêt particulier du magnésium en chimie organosilicique. Largement utilisé sous la forme de réactifs de Grignard, le métal n'avait pratiquement pas

été employé dans la synthèse de dérivés C-siliciés à partir de chlorosilanes.

Ces résultats, développés dans d'autres domaines par notre groupe de recherche, permettent d'envisager un vaste champ d'application pour des systèmes organochlorosilane/magnésium/solvant complexant.

# B I B L I O G R A P H I E


1- A.G.McDIARMID, Organometallics Compounds,group 1V elements (vol.1). M.DEKKER, Inc. New-York.

2- R.CALAS et P.BOURGEOIS: C.R. Acad.Sci. L969, 268 série C,72.

3- a- R.A.BENKESER et W.E.SMITH J.am.chem.Soc.,1968,90 ,5307.
b- R.A.BENKESER et coll. J.am.chem.Soc.,1969, 91, 1556
c- R.A.BENKESER et coll. J.am.chem.Soc.,1969, 91, 4578.
d- Thèse J.M.GAUL.

4- D.R.WEYENBERG et L.H.TOPORCER, J.am.chem.Soc, 1962, 84,2843

5- L.BIRKOFER et N.RAMADAN, Chem.Ber. 1971, 104, 138

6- J.DUNOGUES, R.CALAS, C.BIRAN, N.DUFFAUT, J.organometal.Chem., 1970, 23, C50

7- A.G.BEAUMONT,R.W.BOTT, C.EABORN et R.A.JACKSON, J. organometal. Chem. 1966, 6, 671

8- H.GILMAN et G.D.LICHTENWALTER, J.am. chem.Soc. 1958, 80,607

9- N.S.VYAZAKIN , G.A.RAZUVAEV, E.N.GLADYSHEV et S.P.KORVEVA, J. organometal. Chem. 1967, 7, 353

10- T.G.SELON et R.WEST, Tetrahedron, 1959, 5 , 97

11- N.S.VYAZAKIN, G.A.RAZUVAEV et O.A.KRUGLAYA, Organometallic Chem. Rev 1968, A, 3, 323.

12- T.H.CHAN et E.VINOKUR, Tetrahedron Letters, 1972, 1, 75.

13- N.DUFFAUT, J.DUNOGUES et R.CALAS, C.R. Acad. Sci, 1969, 268, Série C, 967.

14- K.TAMAO, M.KUMADA, J.organometal. Chem. 1971, 31, 17.

15- K.RUHLMANN, A.SITZKI et C.MICHAEL, Chem.Ber. 1968, 101 (1), 285

16- R.CALAS, J.DUNOGUES, N.DUFFAUT et C.BIRAN, C.R.Acad.Sci. 1968, 267, série C, 494

17- J.P.PILLOT, thèse de spécialité, Bordeaux, 1971.

18- BERGMAN et FUJISE Ann.Chem.,1930, 483, 65.

19- SCHUSTER Chem.Ber. 1930,63, 2397.

20- DOWDEN J. chem. Soc 1939, 26, 31.

21- M.S.KHARASH J.org.Chem., 1951, 16, 1458.

22- R.L.HUANG et S.S.SIHOE, Proc. chem. Soc., 1957, 354

23- DOW.CORNING Corp. Fr. 1386151, 15/1/1965. CA 1965, 63 540g.

24- H.LANKAMP, N.T.NAUTA, C.McLEAN, Tetrahedron Letters, 1968, 2, 249

25- A.G.BROOK, C.M.WARNER, McGRISKIN, J. am. chem. Soc. 1959, 81, 981

26- E.FRAINNET, R.CALAS, J.DUNOGUES, et W.BOLCHERT, Brevet Fr. 1.391.833 12 mars 1965 (appl. 13 janv. 1964)

27- W.STENDEL, H.GILMAN, J. am. chem.Soc., 1960, 82, 6129

28- R.L.MERKER et M.J.SCOTT, J.am. chem.Soc. 1963, 85, 2243

29- Travaux à publier (E.DARTIGUES) effectués au laboratoire du Doyen CALAS.

30- A.G.BROOK et coll. J.am.chem.Soc., 1960, 82, 5102.

31- A.G.BROOK et coll. J.am. chem.Soc., 1960, 82, 5102.

32- A.D.PETROV, V.F.MIRONOV et V.G.GLOKHOUTSEV, Zh. Obsch. Khim. 1957, 27, 1535. CA 1958, 52, 3668

33- M.BIENSAN, Thèse de Physicochimie structurale, Bordeaux 1959.

34- N.DUFFAUT, C.BIRAN, J.DUNOGUES et R.CALAS, J.organometal. Chem. 1970, 24, C51.

35- J.DUNOGUES, R.CALAS, N.ARDOIN, C.BIRAN, J.organometal. Chem. 1971, 32, C31.

36- J.DUNOGUES, R.CALAS, N.DUFFAUT, J. organometal. Chem. 1969, 20, P20.

37- R.C.FUSON, R.TULL, J.am.chem.Soc. 1949, 71, 2543

38- M.S.KARASCH et O.REINMUTH, Grignard Reactions of nonmetallic substances. New-York Prentice Hall Inc. (1954)

39- R.CALAS, J.DUNOGUES et M.BOLOURTCHIAN, J. organometal. Chem. 1971, 26, 195.

40- N. SCHLENK et T.BERGMANN Ann.Chem. 464, 25.

41- B.M.MIKHAILOV, K.N.KURDYUMOVA, Zh.Obsch.Khim., 1958, 28, 355

42- S.PATAI "The Chemistry of the carbonyl group", Interscience Publishers 1968.

43- G.B.WOOSTER, J.am.chem.Soc. 1934, 56, 2436.

44- A.R.BUICK, T.J.KEMP, G.T.NEAL, T.J.STONE J.chem.Soc.A, 1969, 4, 666

45- H.NORMANT, T.CUVIGNY, J.NORMANT, et B.ANGELO, Bull.Soc. Chim. 1965, 2, 1561; 1965, 3, 3441.

46- G.FRAENKEL, S.H.ELLIS et DON.T.DIX, J.am.chem.Soc., 1965, 87, 1406.

47- R.CATTERALL, L.P.STODULSKI et M.C.R.SYMONS. J.chem.Soc., 1968, 437.

48- J.M.BROOKS et R.R.DEWALD J.phys.Chem.,1968, 72, 2655.

49- J.L.DYE, G.DEBACKER, V.A.NICELY. J.am.chem.Soc.,1970, 92, 5226.

50- HSI LEN CHEN, M.BERSCHAN. J.am.chem.Soc., 1966, 88, 2663.

51- CA.KRAUS, J.am.chem.Soc., 1907, 29, 1557; 1913, 35, 1735; 1921, 43, 749.

52- P.ANGIBEAUD, M.LARCHEVÊQUE, H.NORMANT et B.TCHOUBAR, Bull. Soc.Chim.,1968, 8, 3387.

53- M.LARCHEVEQUE, Ann.Chim.,1970, 129.

54- H.NORMANT et T.CUVIGNY Bull.Soc.Chim.,1966, 10, 3344

55- S.BOILEAU et P.SIGWALT,C.R.Acad.Sci., 1966, 262, série C, 1135.

56- M.LARCHEVEQUE, Bull.Soc.Chim.,1968, 8, 3387.

57- H.NORMANT,T.CUVIGNY, J.NORMANT, B.ANGELO Bull.Soc.Chim., 1965, 3, 3448.

58- H.NORMANT, Bull.Soc.Chim., 1968, 2, 791.

59- A.LÜTTRINGHAUS et H.W.DIRKSEN, Angew.chem.internat.Edit., 1964, 3, 260.

60- D.R.WEYENBERG, L.H.TOPORCER, J.org.Chem.,1965, 30, 943.

61- D.R.WEYENBERG, L.H.TOPERCER et L.E.NELSON, J.org.Chem., 1968, 33, 1975.

62- D.R.WEYENBERG, L.H.TOPORCER et A.E.BEY, J.org.Chem., 1965, 30, 4096.

63- M.GOMBERG et W.E.BACHMANN, J.am.chem.Soc.,1927, 49, 236.

64- M.GOMBERG et J.C.BAILAR, J.am.chem.Soc., 1929, 51, 2229.

65- M.FONTANILLE et P.SIGWALT,C.R. Acad.Sci.,1966, 262, série C, 1208.

66- M.FONTANILLE et P.SIGWALT, C.R.Acad.Sci., 1966, 263, série C, 316.

67- J.P.PASCAULT, M.BARTAGNON - WEISROCK et J.GOLE, C.R.Acad.Sci. 1967,264, série C, 220.

68- J.P.PASCAULT et J.GOLE, C.R.Acad.Sci., 1966, 263, série C,115

69- J.F.FAUVARQUE et E.ROUGET, C.R.Acad.Sci.,1968,267,série C,1355.

70- C.BLOMBERG et H.S.MOSCHER, J.organometal.Chem., 1968, 13, 519.
71- T.HOLM, J.organometal.Chem., 1971, 29, C45.
72- KAZYHIRO,MARUYAMA, Bull.Chem.Soc.Jap., 1964, 37, (6) 897. CA 61, 5485.
73- G.STORK et YTSUJI, J.am.chem.Soc., 1961, 83, 2783.
74- H.NORMANT, T.CUVIGNY et C.J.MARTIN, Bull.Soc.Chim.1969, 1605.
75- G.LEVIN, J.JAGUR-GRODZINSKI et M.SWARC, J.am.chem.Soc., 1970, 92, 2268.
76- G.O.SCHENCK et G.MATTHIAS, Tetrahedron 1967, 8, 699.
77- K.AUWERS et col., Chem.Ber.,1903, 36, 1801; ibid. 1922, 55, 2167,Ann 1901, 352, 219; ibid. 1921, 425, 217.
78- E.BERGMANN, Chem.Rev.,1941, 29, 530.
79- P.J.HAMRICK, J.R et C.R.HAUSER, J.am.chem.Soc., 1959, 81, 493.
80- H.NORMANT, T.CUVIGNY, J.NORMANT et B.ANGELO, Bull.Soc.Chim., 1965, 3446.
81- B.TCHOUBAR, Bull.Soc.Chim.,1964, 2069.
82- M.SZWARC, "carbonions, Living Polymeres and Electron. Transfert Processes" Interscience, New-York 1968, 213.
83- FRANTA, J.CHAUDURI, A.CSERHEGYI, J.JAGUR-GRODZINSKI et M.SZWARC, J.am.chem.Soc., 1969, 91, 1892.
84- C.CARJAVAL, K.J.TOLLE, J.SMID et M.SZWARC, J.am.chem.Soc.1965 87, 5548.
85- J.E.DUBOIS et H.VEILLARD,J.Chim.Phys., 1965, 62, 699.
86- A.D.PETROV et T.I.CHERNYSHEVA, Dokl. Akad.Nauk., SSSR, 1952, 84, 515.
87- A.D.PETROV et T.I.CHERNYSHEVA, Dokl.Akad.Nauk., SSSR, 1953. 89, 73.
88- J.J.EISCH, J.org.Chem, 1963, 28, 707.
89- D.SEYFERTH, R.L.LAMBERT, J.R. et E.M.HANSON,J.organometal. Chem., 1970, 24, 647.
90- H.SCHMIDBAUR et W.MALISH, Angew.Chem.intern.Ed.eng., 1969, 8, 372.
91- H. FELKIN Communication privée.
92- G.E.COATES, M.L.H.GREEN, K.NADE, P.POWELL "Les bases de la chimie des composés organométalliques" Gauthier-Villars, Ed.

93- R.R. McINTOSH et J.S.WAN. Cam.J.Chem., 1971, 49, 812

94- WIELAND. Chem.Ber., 1912, 44, 2557.

95- G.E.HARTZELL et E.S.HUYSER. J.org.Chem., 1954, 29, (II) 3341

96- C.EABORN Organosilicon Compounds, 1960, Butterworths scientific publications. London.

97- A.G.BROOK, Advan.Organometal.Chem., 1968, 7, 95.

98- A.G.COOK, (Ed), Enamines, synthesis, stucture, réactions, Marcel Dekker, New-York and London 1969, p.110.

99- E.FRAINNET et R.CALAS, C.R. Acad.Sci.,1955, 240, série C , 203.

100-R.CALAS et J.DUNOGUES, J.organometal.Chem.,1971, 27, C21.

101- G.A.OLAH, C.G.CARLSON et J.C.LAPIERRE, J.org.Chem., 1964, 29, 2687.

102- D.SEYFERTH et D.WHITE, J.organometal.Chem., 1971, 26, C15.

103- J.DUNOGUES, R.CALAS, N.ARDOIN et C.BIRAN, J.organometal. Chem., 1971, 32, C31.

104- J.U.NEF, J.LIEBIGS,Ann.Chem.,1900, 318.

105- A.HALLER et E.BAUER, C.R. Acad. ,Sci. 1900, 148, 72.

106- P.LUCAS, C.R. Acad.Sci.,1911, 152,1772.

107- P.RAMART, J.LACLOTRE et N.ANAGNOSTOPOULOS, C.R. Acad.Sci., 1932, 185, 283.

108- J.H.FORD, C.D.THOMSON et C.S.MARVEL, J.amer.chem.Soc.,1935, 57, 2619.

109- DE BENNEVILLE J.org.Chem.,1941, 6, 462.

110- D.E.PEARSON J.amer.chem.Soc.,1950, 72, 4169.

111- GATTERMAN, EHRHART et MAISCH, Chem.Ber., 23, 1204.

112- HELL et STOCKMAYER Chem.Ber., 37, 225.

113- SCHÖNBERG Chem.Ber., 58, 584.

114- BERLINER J.am.chem.Soc., 1942, 64, 2894.

115- ENGLER et HEINE 6, 642.

116- H.SAKURAI, K.TOMINAGA, T.WATANABE, M.KUMADA Tetrahedron Letters, 1966, 45, 5493.

117- P.BOURGEOIS et R.CALAS. Travaux non publiés.

118- L.J.BELLAMY, The Infra-red Spectra of complex Molecules, METHUEN et COLTD London 2nd edition. p. 337.

119- A.MARCHAND, M.T.FOREL, F.METRAS et J.VALADE, J.Chim.Phys. 1964, 343

120- J.P.PICARD, R.CALAS, J.DUNOGUES, N.DUFFAUT, C.R. Acad.Sci; Série C, 1969, 269, 412

121- P.BOURGEOIS, R.CALAS, N.DUFFAUT et J.DUNOGUES, J.organometal. Chem., 1971, 32, 79

122- P.BOURGEOIS et N.DUFFAUT J.organometal.Chem., 1972, 35, 63

123- R.CALAS, M.BOLOURTCHIAN, J.DUNOGUES, N.DUFFAUT, J.organometal.Chem., 1972, 34, 269

124- M.BOLOURTCHIAN, R.CALAS, J.DUNOGUES, N.DUFFAUT, J.organometal.Chem., 1971, 33, 303

125- J .P.PICARD, P.BOURGEOIS, R.CALAS et J.DUNOGUES J.organometal. Chem., sous presse.

126- C.R.HAUSER et C.R.HANCE, J.am.chem.Soc., 1952, 74, 509

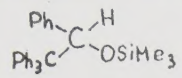
Lu et Approuvé,

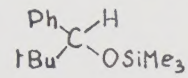
Talence, le

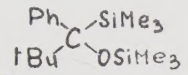
Le Président de l'Université

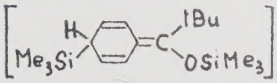
J.M. AUBY

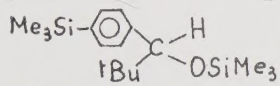
## ALCOXYSILANES AUTRES QUE LES DERIVES DU PINACOL

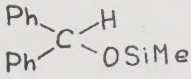
1* 

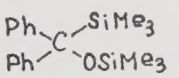
2* 

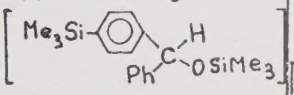
3* 

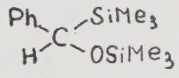
4* 

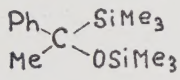
5* 

8 

9* 

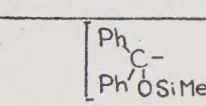
10* 

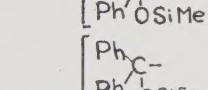
27* 

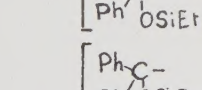
29* 

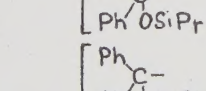
51 $Ph_3C-OSiMe_3$

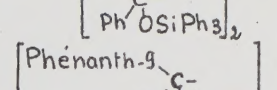
## ALCOXYSILANES DERIVES DES PINACOLS

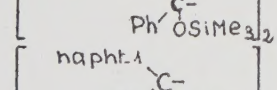
7* 

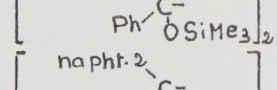
14* 

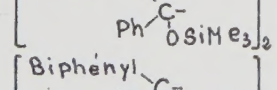
15* 

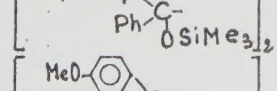
16* 

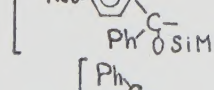
17* 

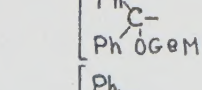
18* 

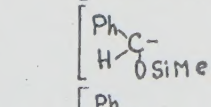
19* 

20* 

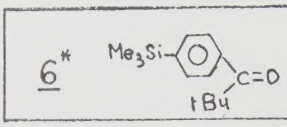
21* 

22* 

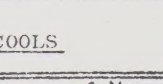
25* 

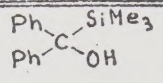
26* 

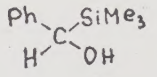
## CETONE

6* 

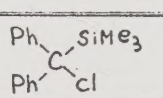
## ALCOOLS

23 

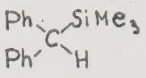
28 

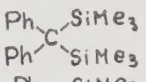
30 

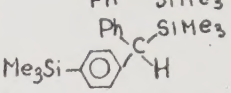
## DERIVE HALOGENE

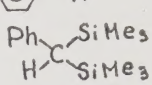
24 

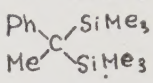
## SILANES OBTENUS PAR REDUCTION

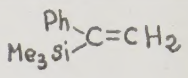
11 

12 

13* 

31* 

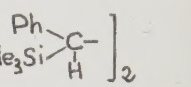
32* 

33 

52 $Ph_3C-SiMe_3$

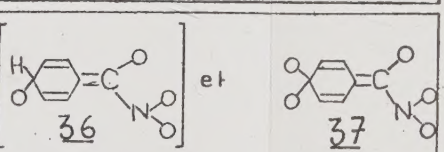
53 $PhCH_2SiMe_3$

54 $CH_2=CH-CH_2-SiMe_3$

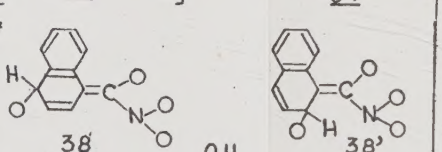
55 

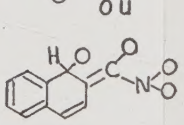
56 $Me_3Si-CH=CH-CH_2SiMe_3$

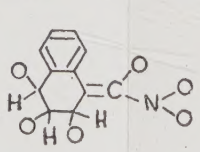
## ENAMINES ($-O=SiMe_3$)

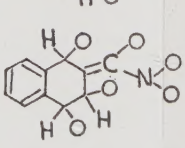
36 

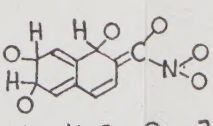
37 

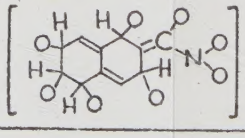
38* ou 38' 

39* 

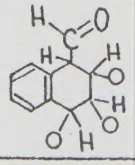
43* 

44* 

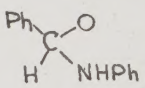
45* 

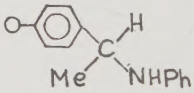
48* 

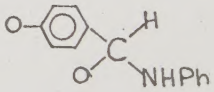
## ALDEHYDE ($-O=SiMe_3$)

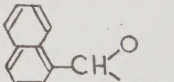
47* 

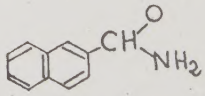
## AMINES ($-O=SiMe_3$)

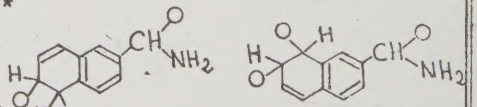
34* 

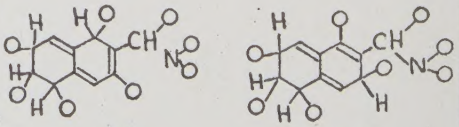
35* 

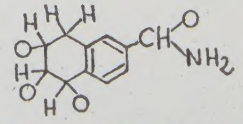
40* 

41* 

42* 

46* ou 46' 

49* ou 49' 

50* 

* Produits nouveaux